Über Tanacetophoron und β-Isopropylcyclopentanon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Hans Worlitzer

aus Leipzig.

Leipzig
Druck von Oskar Leiner
1913.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Mai 1913.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Göttingen von Herbst 1911 bis Ostern 1913 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach ausgeführt.

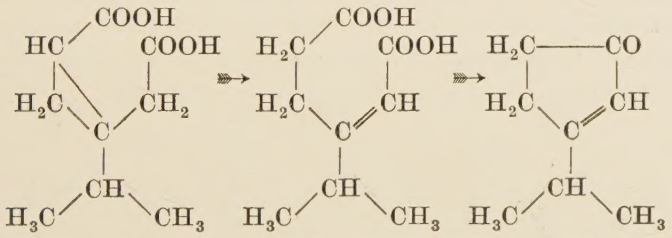
Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Wallach für die mannigfache wissenschaftliche Anregung und liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

I.

Tanacetophoron und β-Isopropylzyklopentanon.

Theoretischer Teil.

Die Bildung von Δ^2-Isopropyl-3-zyklopentenon-1 oder, wie er es nannte, von Tanacetophoron war zuerst von Semmler[1]) beobachtet worden, als er ein Gemisch von α-Tanacetondikarbonsäure und Natronkalk der trockenen Destillation unterwarf. Er formulierte den Reaktionsverlauf folgendermaßen:



α-Tanacetondicarbonsäure. β-Tanacetondicarbonsäure. Tanacetophoron.

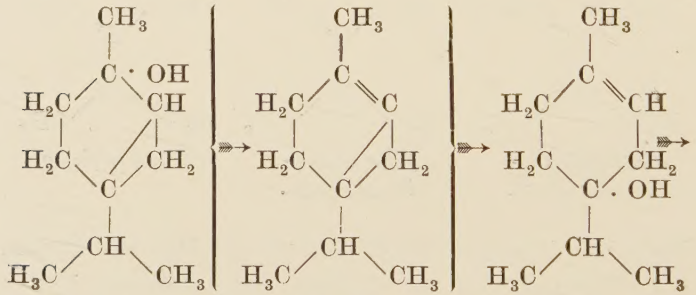
Diese Darstellungsmethode hat, wie alle Pyroreaktionen, den Nachteil, daß in ziemlich beträchtlicher Menge Nebenprodukte entstehen, die nicht nur die Ausbeute ungünstig beeinflussen, sondern vor allem auch das Hauptprodukt der Reaktion stark verunreinigen, so-

[1]) B. 25, S. 3350, und 30, S. 439.

daß es mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft ist, ein vollkommen reines Produkt herauszuarbeiten.

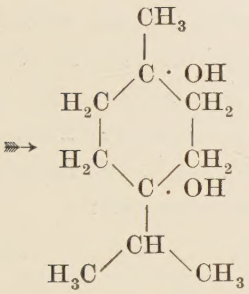
Auch eine Darstellungsmethode, die in neuerer Zeit H. Blanc[1]) angibt, und die darin besteht, daß man α-Tanacetondikarbonsäure mit Essigsäureanhydrid kocht und das gebildete Anhydrid dann destilliert, liefert, sowohl was Reinheit des Produktes, wie Ausbeute anlangt, keine besonders günstigen Resultate.

Dagegen fand Wallach[2]) vor kurzem einen Weg, in höchst einfacher und eleganter Weise zu völlig reinem Tanacetophoron zu gelangen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß diejenigen Drei- und Vierringsysteme, bei denen ein Ringkohlenstoffatom durch eine Äthylenbindung mit einem außerhalb des Ringes befindlichen Kohlenstoffatom verbunden ist, äußerst leicht zu Ringsprengung neigen. So hat Wallach dies z. B. beobachtet beim Übergang von Sabinenhydrat in Terpinenterpin durch Einfluß von Säuren, wobei es ihm gelang, Terpineol-4 als Zwischenprodukt zu isolieren[3])



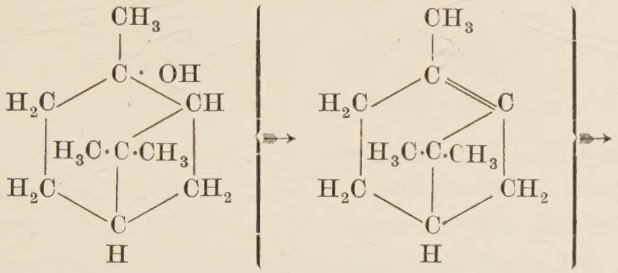
Sabinenhydrat. Hypothetisches Zwischenprodukt. Terpineol-4.

[1]) C. 1907 II 685.
[2]) Ann. 388 S. 49.
[3]) Ann. 357 S. 65.

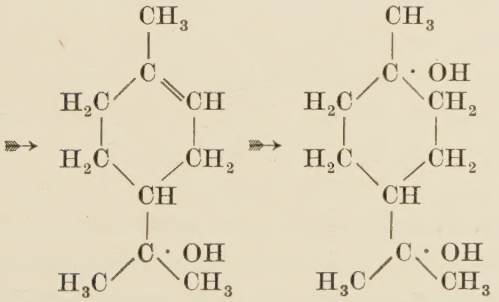


Terpinenterpin.

oder auch z. B. beim Übergang von Pinenhydrat in Terpinhydrat über das α-Terpineol[1]).



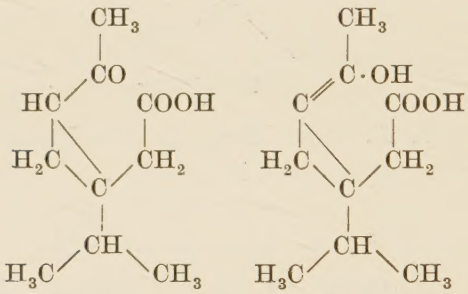
Pinenhydrat. Hypothetisches Zwischenprodukt.



α-Terpineol. Terpinhydrat.

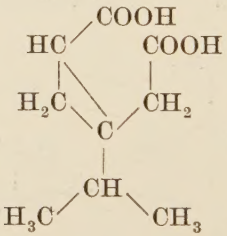
[1]) Ann. 356 S. 242.

Es läßt sich daraus nun der Schluß ziehen, daß der Dreiring der α-Thujaketosäure im Gegensatz zu dem der α-Tanacetondikarbonsäure sehr unbeständig sein muß, was auch den beobachteten Tatsachen vollkommen entspricht. Man braucht nämlich die Thujaketosäure nur in Enolform zu schreiben:



Ketoform. Enolform.

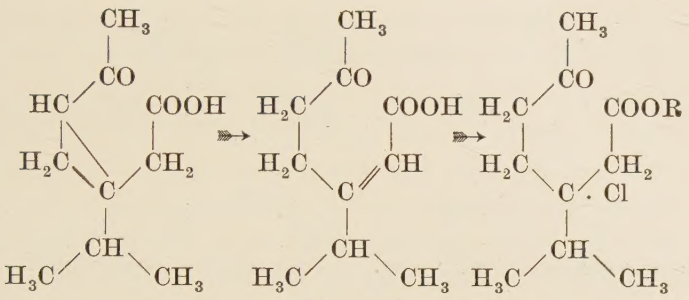
um einzusehen, daß die für die Ringsprengung erforderlichen Bedingungen vorliegen, während bei der α-Tanacetondikarbonsäure diese Bedingungen niemals eintreten können, wie die Konstitutionsformel zeigt:



So gibt z. B. auch α-Thujaketosäure bei einem Versuch, sie in alkoholischer Lösung mit trocknem Salzsäuregas zu esterifizieren, stets nur einen geschlorten Ester, wie schon Lazell[1]) gezeigt hat:

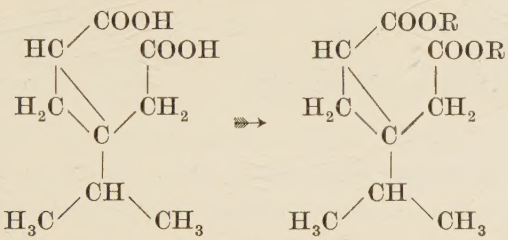
---

[1]) Lazell: Inaug. Diss. Gött. 1896.



α-Thujaketosäure. β-Thujaketosäure. Hydrochlorester der Thujaketosäure.

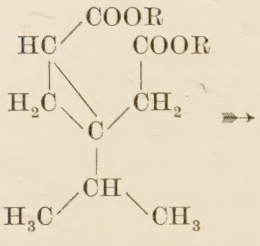
während der gleiche Versuch bei der α-Dikarbonsäure einen neutralen Ester liefert:



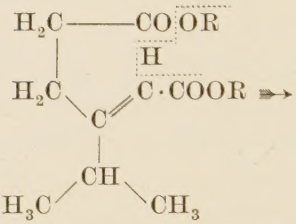
Wallach fand nun, daß, während in der freien Säure der Dreiring verhältnismäßig beständig ist, in den neutralen Estern der α-Dikarbonsäure sich der Übergang in die ungesättigte β-Form leichter vollzieht, man also in ihnen etwa eine der Enolform der Ketosäure analoge Form annehmen muß. Auf Grund der Untersuchungen von Dieckmann[1]) aber müßten sich die β-Tanacetondikarbonsäureester unter geeigneten Bedingungen zu zyklischen Ketokarbonsäureestern kondensieren lassen, die durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure dann das freie Keton liefern müßten. Der Reaktionsverlauf wäre folgender:

---

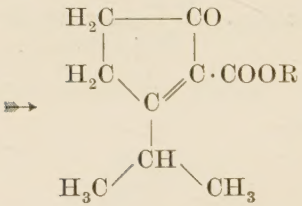
[1]) Ann. 317, 27.



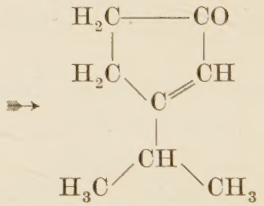
α-Tanacetondicarbonsäureester.



β-Tanacetondicarbonsäureester.

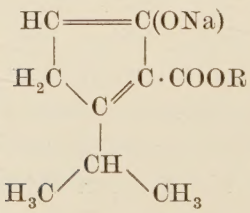


Tanacetophoroncarbonsäureester.

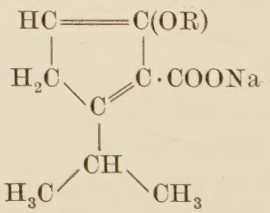


Tanacetophoron.

In der Tat hat sich nun gezeigt, daß sich dieser Reaktionsverlauf durchführen läßt. Gibt man nämlich zu einem Mol α-Tanacetondikarbonsäureester eine möglichst konzentrierte Auflösung von einem Atom Natrium in Alkohol und erwärmt gelinde, so erstarrt das Ganze sofort zu einem festen schwach gelbgefärbten Kristallbrei, der sich als das Natriumsalz des Tanacetophoroncarbonsäureesters erweist und dem dann eine dieser beiden Formeln zuzuerteilen wäre:



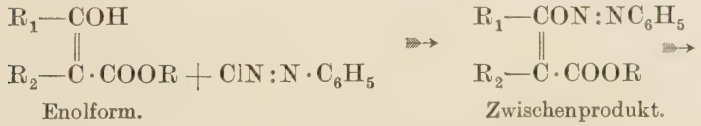
oder



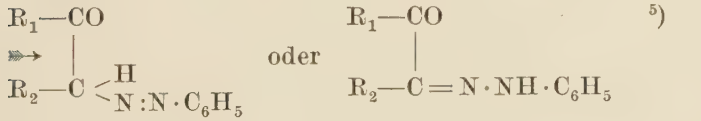
Wird dieses Natriumsalz nun einige Zeit mit Wasser oder verdünnter Säure gekoch⁴, und dann mit Wasser-

dampf destilliert, so geht reichlich Tanacetophoron über. Auch schon bei längerem Stehen im Exsikkator, rascher noch an der Luft, zersetzt sich das Salz unter Bildung von Tanacetophoron, das an seinem äußerst charakteristischen Geruch leicht zu erkennen ist. Übrigens hat auch Dieckmann[1]) schon die Beobachtung gemacht, daß die Salze der β-Ketosäureester ganz allgemein äußerst unbeständig sind und sich leicht unter Bildung des Ketons zersetzen.

Daß wir in der festen Natriumverbindung in der Tat das Salz des Tanacetophoronkarbonsäureesters vor uns haben, konnte durch folgenden Versuch noch weiterhin bewiesen werden. Wie nämlich von Pechmann, Bülow[2]), Dimroth[3]) an aliphatischen, so hat Dieckmann[4]) an zyklischen β-Ketokarbonsäureestern durch zahlreiche Versuche gezeigt, daß sie befähigt sind, mit Diazobenzolchloridlösung nach folgendem Schema zu reagieren:



Enolform. Zwischenprodukt.



[5])

---

[1]) Ann. 317, 31.

[2]) Ber. 35, 915.

[3]) Ber. 41, 4012.

[4]) Ann. 317, 44.

[5]) Ob man in dem resultierenden Produkt einen Azokörper oder ein Hydrazon vor sich hat, ist noch nicht mit voller Sicherheit erwiesen. Die oben genannten Forscher nehmen in den erwähnten Arbeiten allerdings an, daß als Endprodukt sich ein

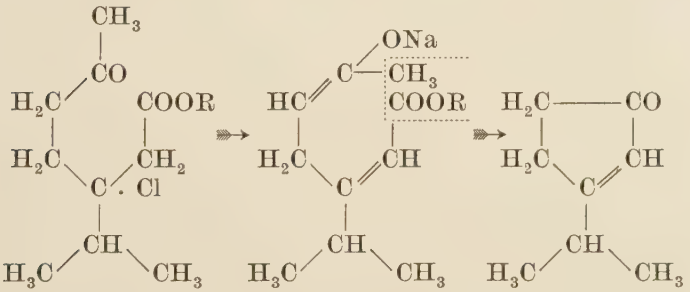
Lag nun in der Natriumverbindung, die aus dem α-Tanacetondikarbonsäureester sich bildete, in der Tat das Natriumsalz des Tanacetophoronkarbonsäureesters vor, so mußte der freie Ester als ein β-Ketokarbonsäureester ebenfalls nach obiger Gleichung reagieren. Diese Voraussetzung erwies sich als vollkommen zutreffend. Wurde nämlich das Natriumsalz nach der bekannten Paalschen Methode in wäßriger Lösung reduziert, wodurch es in die Natriumverbindung des Isopropylzyklopentanonkarbonesters übergeführt wurde, und diese Lösung dann in eine eiskalte Diazobenzolchloridlösung gegossen, so fiel sofort eine hellgelbe Verbindung aus, die sich allmählich dunkler färbte. Aus viel Essigester, in dem es in der Hitze noch verhältnismäßig löslich ist, umkristallisiert, wurde das Hydrazon in schwach gelblichen, metallisch glänzenden Kriställchen erhalten, die bei 227° (unkorr.) = 233° (korr.) unter Zersetzung schmolzen. Dieselben lösten sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung in tiefrot umschlug. In fast allen organischen Lösungsmitteln ist das Hydrazon praktisch so gut wie unlöslich; etwas löslich ist es in Chloroform, besser noch in heißem Essigester, verhältnismäßig leicht dagegen in heißem Eisessig, aus dem es — wohl infolge Zersetzung unter Bildung eines Farbstoffes — tiefrot wieder auskristallisiert. Der Schmelzpunkt dieses roten Körpers lag bei 224°. Daß in diesem roten indessen kein anderes Produkt vor-

---

Hydrazon bildet. Ob aber nicht doch ein Azokörper vorliegt, bzw. unter geeigneten Bedingungen sich die Umwandlung des einen in den anderen vollzieht, ist noch nicht mit zwingender Sicherheit festgestellt.

lag, etwa ein isomeres oder polymeres, als in dem aus Essigester umkristallisierten, zeigte sich u. a. auch daran, daß bei einer Mischprobe nicht die geringste Schmelzpunktserniedrigung eintrat.

Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit hat sich nun gezeigt, daß die Tendenz zur Bildung eines Fünfringes, wie er im Tanacetophoron vorliegt, so groß ist, daß bereits schon der oben erwähnte gechlorte Ester der α-Thujaketosäure direkt sich in Tanacetophoron überführen läßt. Wird er nämlich, wie der Ester der Dikarbonsäure, mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von zwei Atomen Natrium auf ein Molekül Ester gelinde erwärmt, so bildet auch er ein schwach gelb gefärbtes Natriumsalz, das sich dann unter denselben Bedingungen wie oben[1]) in Tanacetophoron überführen läßt:



Hydrochlorester der Tujaketosäure. Natriumsalz des Esters. Tanacetophoron.

Daß man diesem Natriumsalz obige Konstitution wird zuschreiben dürfen, konnte mit ziemlicher Sicherheit bewiesen werden. Zwar gelang es nicht, auf analytischem Wege genau die quantitative Zusammensetzung des

[1]) S. S. 10 dieser Arbeit.

Salzes festzustellen, da es in Wasser äußerst leicht löslich ist und daher von überschüssigem Alkali nie vollständig befreit werden konnte. Wohl aber ließ sich mit Sicherheit das Vorhandensein von Essigsäure im Destillationsrückstand nach dem Abblasen des Tanacetophorons mit Wasserdampf nachweisen.

Allerdings ist bei dieser Darstellungsmethode die Ausbeute an Tanacetophoron nicht ganz so gut wie bei der Darstellung aus dem Ester der Dikarbonsäure, was sich indessen wohl dadurch ausgleichen dürfte, daß diese Art der Darstellung noch einfacher ist und rascher zum Ziele führt als jene. Die Reinheit des Ketons ist in beiden Fällen die gleiche.

Noch auffälliger trat diese Neigung zur Bildung des Fünfringes bei einem Versuch zutage, aus dem gechlorten Ester der Thujaketosäure unter den üblichen Bedingungen — nämlich durch Kochen oder Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von Ätzkali in molekularen Mengenverhältnissen — den Oxyester resp. die Oxysäure darzustellen. Dabei gelang es zwar nicht, eines dieser beiden Produkte zu isolieren, wohl aber wurde in fast gleich guter Ausbeute, wie über das feste Natriumsalz, und in völliger Reinheit statt dessen Tanacetophoron gewonnen.

Aus alledem geht hervor, daß die Tendenz, zu einem Fünfring zusammenzutreten, durch die Lagerung der Atome im Molekül der Thujaketosäure sowie der Tanacetondikarbonsäure eine außerordentlich große ist, die es möglich macht, verhältnismäßig einfach und in guter Ausbeute und Reinheit zu Tanacetophoron zu gelangen.

Zur Darstellung von gesättigtem Tanacetophoron, dem Isopropyl-3-zyklopentanon-1, wurde ausschließlich der Weg eingeschlagen, daß aus dem Semicarbazon des Tanacetophorons regeneriertes Keton nach dem bekannten Paalschen Verfahren in einer Wasserstoffatmosphäre bei Gegenwart kolloidalen Palladiums bis zur völligen Sättigung geschüttelt wurde. Diese Methode liefert ein vollkommen reines Produkt in quantitativer Ausbeute, und somit dürfte, in Anbetracht der Tatsache, daß nach den oben erwähnten Darstellungsmöglichkeiten die ungesättigte Verbindung so verhältnismäßig leicht zugänglich ist, dies wohl gleichzeitig auch der beste Weg sein, zu β-Isopropylzyklopentanon zu gelangen.

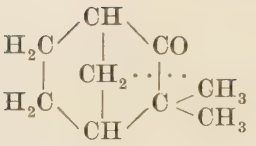
Bisher sind sonst nur noch zwei Methoden für die Darstellung von β-Isopropylpentanon bekannt. Die eine ist der Semmler'schen Darstellung von Tanacetophoron analog, und von Schimmel & Comp.[1]) zuerst angewandt worden. Sie beruht auf der trockenen Destillation des Kalksalzes der β-Isopropyladipinsäure.

Der zweite Weg, der zu β-Isopropylpentanon führt, aber wohl noch weniger als der eben erwähnte für die praktische Darstellung des Ketons in Frage kommen dürfte, ist von Bouveault und Blanc[2]) ausgearbeitet worden. Diese Forscher haben nämlich gezeigt, daß man vom Kamphenilon ausgehend, über eine Reihe von Zwischenprodukten nach folgendem Schema zu β-Isopropylzyklopentanon gelangen kann:

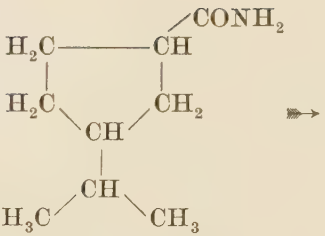
---

[1]) Schimmels Ber. 1904, II. 93 u. 1905, II, 71.

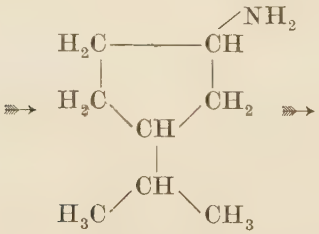
[2]) C. 1908 I, 1271 und Bull. Soc. Chim. 1908, I, 782.



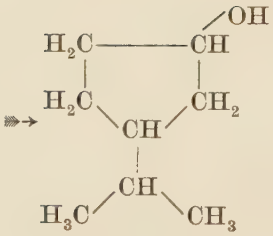
Kamphenilon.



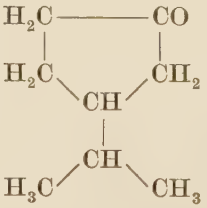
Dihydrokampholenamid.



Apokamphelylamin.



Apokamphenilol.

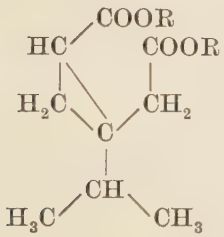


Apokamphenilon
= β-Isopropylzyclopentanon.

Daß diese Methode viel zu umständlich und kompliziert ist, um, wie schon erwähnt, als praktische Darstellungsweise Anwendung finden zu können, liegt auf der Hand.

Experimenteller Teil.

Esterifikation der α-Tanacetondikarbonsäure.



Je 20 g α-Tanacetondikarbonsäure, die nach dem von Thomson[1]) angegebenen Verfahren dargestellt worden war, wurden in ca. 30 ccm Methylalkohol gelöst und bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Dann wurde gut verschlossen etwa 24 Stunden stehen gelassen, und darauf nach Absaugen von überschüssigem Alkohol und Salzsäure im Vakuum fraktioniert. Bei 15 mm Druck geht der Dimethylester zwischen 127° und 130° als farblose, geruchlose Flüssigkeit über.

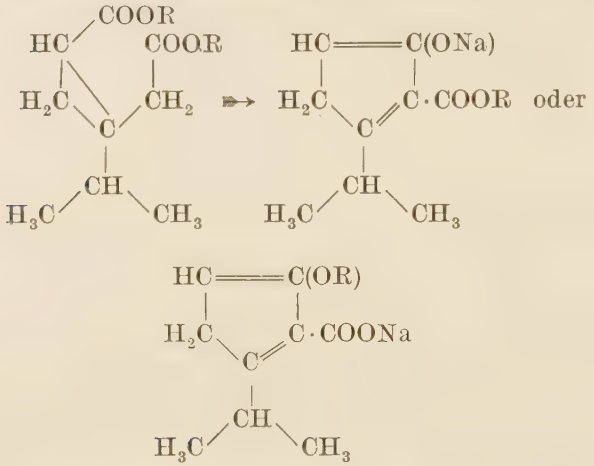
In gleicher Weise erhält man den Diäthylester bei Anwendung von Äthylalkohol als ebenfalls farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 144—145° bei 14 mm Druck.

Um den Ester weiterhin über das Natriumsalz auf Tanacetophoron zu verarbeiten, erwies es sich in Zukunft als unnötig, den Ester im Vakuum vorher zu fraktionieren. Es genügt vielmehr, ihn unter gelindem Erwärmen durch Absaugen von Alkohol und Salzsäure nach Möglichkeit zu befreien.

---

[1]) Thomson: Inaug. Diss. Gött. 1909.

Natriumsalz des Tanacetophoronkarbonsäureesters.

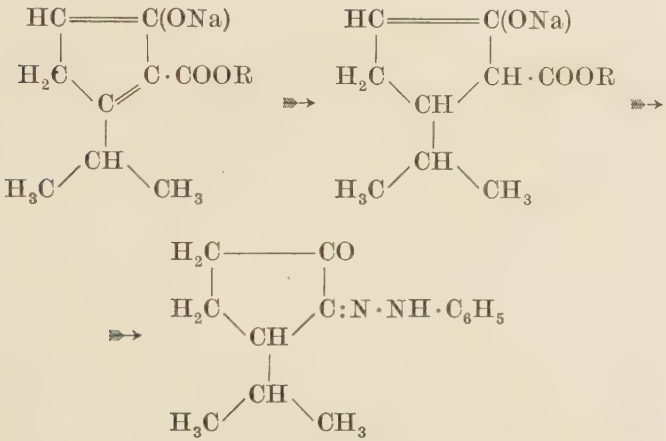


2,4 g metallisches Natrium (1 Mol) wurden in etwa 25 ccm Methylalkohol gelöst und diese Lösung zu 20 g α-Tanacetondikarbonsäuremethylester hinzugegeben (bei Anwendung des Diäthylesters wurden 10 g desselben mit einer Lösung von 1 g Natrium in 15 ccm absolutem Äthylalkohol versetzt). Die Flüssigkeit färbte sich augenblicklich intensiv gelb und erstarrte nach kurzem Erwärmen über freier Flamme zu einem dicken, schwach gelb gefärbten Kristallbrei.

Bei längerem Stehen zersetzt sich dieses Salz unter Bildung von Tanacetophoron. In Wasser löst es sich leicht mit gelber Farbe, ebenso in verdünntem Alkohol. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt aus der wäßrigen Lösung des Salzes die freie Tanacetophoronkarbonsäure als ein dunkles, äußerst unbeständiges Öl aus. Mit Silbernitrat läßt sich aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes dieser Säure ein festes, schwach gelb gefärbtes, in Wasser und verdünntem

Alkohol ziemlich lösliches Silbersalz fällen, das aber ebenso unbeständig ist wie die freie Säure und wie diese bei einigem Stehen unter Bildung von Tanacetophoron zerfällt. Mit Kupferazetat gibt die freie Säure ein festes, grüngefärbtes, in Essigsäure unlösliches Kupfersalz, das sich aber beim Stehen auch leicht zersetzt.

Darstellung des Phenylhydrazons aus dem Tanacetophoronkarbonsäureester.



Bei der Darstellung dieses Körpers wurde im allgemeinen nach der Dieckmannschen[1]) Vorschrift verfahren:

Aus 10 g reinem Dikarbonsäureester wurde auf die eben beschriebene Weise das Natriumsalz dargestellt. Dieses wurde in 100 ccm Wasser gelöst, in die Lösung zur Neutralisation etwa vorhandenen freien Alkalis kurze Zeit Kohlensäure eingeleitet und dieselbe dann in der bekannten Weise nach Paal reduziert. Als kein

[1]) Ann. 317, 63.

Wasserstoff mehr absorbiert wurde, wurde die Ente in ein Becherglas entleert und, ohne das Palladium vorher auszuflocken, in Kältemischung gut gekühlt. Darauf wurde eine frisch bereitete, eiskalte, stark salzsaure Diazobenzolchloridlösung, berechnet auf 1 Mol, hinzugegeben, rasch unter möglichster Kühlung filtriert und im Filtrat durch Zusatz von wenig Natriumazetat aus der klaren, gelb gefärbten Lösung ein festes, hellgelbes Produkt ausgefällt, das sich allmählich dunkler färbte. Nach dem Ausfällen wurde das Hydrazon rasch abfiltriert, mit Wasser gut nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Im Filtrat schieden sich nach einigem Stehen noch weitere Mengen des Hydrazons ab, die indessen wesentlich dunkler gefärbt waren. Das auf Ton getrocknete Hydrazon wurde in viel heißem Essigester gelöst und nach dem Filtrieren in einer offenen Schale zur Kristallisation hingestellt. Schon beim Abkühlen schied sich das Hydrazon fast quantitativ in feinen, schwach gelblichen, metallglänzenden Kriställchen wieder ab, die unter Zersetzung bei 227° (unkorr.) = 233° (korr.) schmolzen. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1607 g Subst. gaben 0,4287 g CO_2 und 0,1143 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O$	Gef.
C 72,99%	72,76%
H 7,88%	7,96%

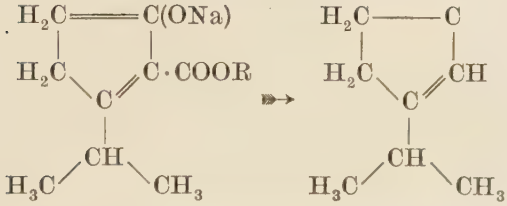
Wurde der Körper in heißem Eisessig gelöst, so nahm er — offenbar infolge Zersetzung und Bildung eines Farbstoffes — beim Auskristallisieren eine tiefrote Farbe an. Sein Schmelzpunkt wurde dann um 3° niedriger, also bei 224°, gefunden. Analytisch jedoch ließ sich keine Verschiedenheit beider Produkte fest-

stellen. Denn bei einer Analyse des roten Körpers gaben 0,1676 g Subst. 0,4469 g CO_2 und 0,1197 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O$	Gef.
C 72,99%	72,72%
H 7,88%	7,99%

Eine Mischprobe des roten und des hellgelben Produktes gab nicht die geringste Schmelzpunktserniedrigung.

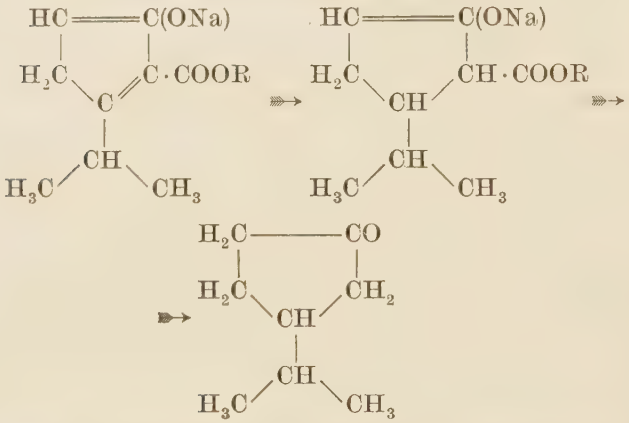
Tanacetophoron aus dem Natriumsalz des Tanacetophoronkarbonsäureesters.



Das aus 20 g Dikarbonsäureester erhaltene Natriumsalz wurde in etwa 150 ccm Wasser gelöst und am Rückflußkühler 2—3 Stunden zum Sieden erhitzt (anfangs schied sich ein Öl ab, das nach kurzer Zeit wieder verschwand). Darauf wurde das gebildete Tanacetophoron mit Wasserdampf abgeblasen und zum Destillat die theoretische Menge Semikarbazidchlorhydrat und Natriumzetat hinzugegeben. Schon nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit unter Abscheidung des Semikarbazons. Nach 12—15 Stunden war das Ganze zu einem festen Kristallbrei erstarrt, der an der Saugpumpe abfiltriert und erst auf Ton, dann auf dem Wasserbad getrocknet wurde. Das Produkt erwies sich als vollkommen rein. Schmp. 187—188° (unter Zersetzung). Ausbeute: 50% der Theorie (ber. auf die angewandte Menge Dikarbonsäure).

Statt mit Wasser kann man das Natriumsalz auch durch einstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Tanacetophoron überführen. Doch ist die Ausbeute dann etwas geringer, nur etwa 38% der Theorie.

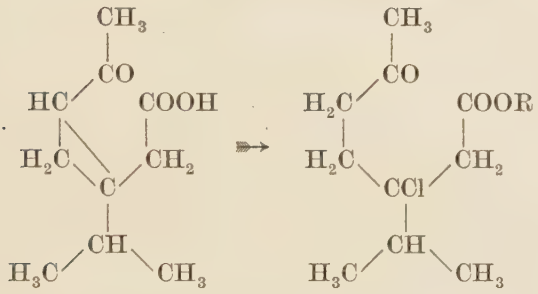
β-Isopropylpentanon aus dem Natriumsalz des Tanacetophoronkarbonsäureesters.



Frisch dargestelltes Natriumsalz des Tanacetophoronkarbonsäureesters wurde in Wasser gelöst, in diese Lösung zur Neutralisation etwa vorhandenen freien Alkalis kurze Zeit Kohlensäure eingeleitet und dieselbe dann in der bekannten Weise nach Paal reduziert, wobei die anfangs hellgelbe Lösung farblos wurde. Aus dieser Lösung läßt sich durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die äußerst unbeständige β-Isopropylzyklopentanonkarbonsäure als dunkles Öl ausfällen. Ihr Ammoniumsalz, sowie das aus diesem darstellbare Silbersalz zersetzen sich aber ebenso leicht wie die der ungesättigten Säure unter Bildung des Ketons.

Daher wurde die Hauptmenge nach dem Ansäuern mit Wasserdampf behandelt, wobei reichlich Isopropylpentanon mit überging, das als Semikarbazon zur Abscheidung gebracht wurde. Sein Schmelzpunkt lag bei 190—191°, woraus die vollkommene Reinheit des Ketons zu erkennen ist.

Esterifikation der α-Thujaketosäure.



20 g α-Thujaketosäure, die nach der schon erwähnten Thomsonschen Vorschrift[1]) aus Thujon durch Oxydation mit Permanganat dargestellt worden war, wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und unter guter Kühlung mit Kältemischung bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Dann wurde noch 24 Stunden gut verschlossen stehen gelassen und darauf nach Absaugen von überschüssigem Methylalkohol und Salzsäure im Vakuum fraktioniert. Dabei wurde die gl iche Beobachtung gemacht, die Lazell[2]) schon vor Jahren gemacht hatte, daß es nämlich nicht gelingt, eine reine Fraktion herauszuarbeiten, da der gechlorte Ester, der sich ja bildet[3]), schon beim Destillieren im Vakuum

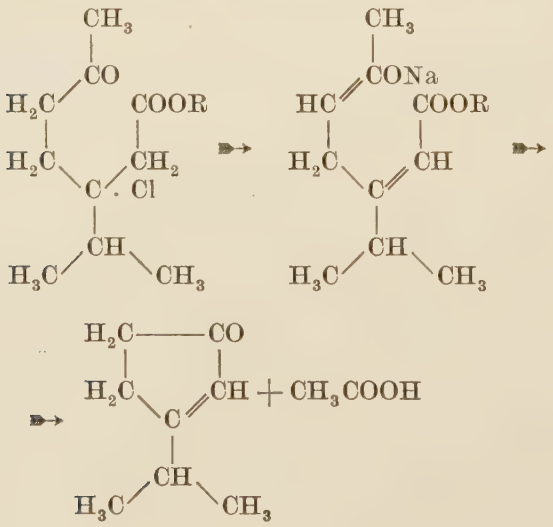
[1]) l. c.
[2]) l. c.
[3]) s. S. 9 dieser Arbeit.

teilweise Salzsäure verliert und in den Ester der β-Thujaketosäure übergeht. Dafür spricht auch das Resultat der Analyse, die anderseits erkennen läßt, daß als Hauptprodukt unzweifelhaft ein gechlorter Ester vorliegt. Eine nach mehrmaligem Fraktionieren als reinstes Produkt herausgearbeitete Portion des Esters ging bei 14—15 mm Druck zwischen 149° und 159° über und bildete eine stechend riechende gelbliche Flüssigkeit. Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1895 g Subst. gaben 0,4170 g CO_2 und 0,1927 g H_2O.
II. 0,1803 g Subst. gaben 0,0753 g AgCl.

Ber. für $C_{11}H_{19}O_3Cl$	Gef. I.	II.
C 56,27	60,01	—
H 8,16	11,37	—
Cl 15,11	—	10,33

Tanacetophoron aus der Natriumverbindung des Hydrochloresters der Thujaketosäure.



Aus 20 g Thujaketosäure wurde der Hydrochlormethylester hergestellt, nach Absaugen von überschüssigem Alkohol und Salzsäure der rohe Ester mit einer Lösung von 5 g metallischem Natrium (= 2 Atome) in etwa 55 ccm Methylhalkohol versetzt und die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit über freier Flamme kurze Zeit erwärmt. Das Ganze erstarrte rasch zu einem festen, schwach gelblichen Kristallbrei. Dieser wurde in 150 bis 200 ccm Wasser gelöst, am Rückflußkühler etwa 2 Stunden zum Sieden erhitzt und alsdann das gebildete Tanacetophoron mit Wasserdampf abgeblasen. Auf Zusatz der entsprechenden Menge Semikarbazidchlorhydrat und Natriumazetat schied sich im Destillat das Semikarbazon rasch als farbloser Kristallbrei vollkommen rein ab. Nach etwa 12 stündigem Stehen wurde das Semikarbazon an der Saugpumpe abgesaugt und anfangs auf Ton, schließlich auf dem Wasserbade getrocknet. Der Schmelzpunkt lag vollkommen rein bei 187—188°. Ausbeute: 35% (ber. auf die angewandte Ketosäure).

An Stelle des Methylesters läßt sich auch eben so gut der Äthylester der Thujaketosäure in genau derselben Weise auf Tanacetophoron verarbeiten. Auch kann man statt von α- von β-Thujaketosäure ausgehen. Die Versuchsbedingungen sowie die Ausbeuten sind in beiden Fällen völlig die gleichen.

Nachweis der Essigsäure im Destillationsrückstand.

Der bei dem letzten Versuch im Kolben verbliebene Rückstand wurde unter Einleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockene Masse mit absolutem Alkohol extrahiert und von an-

organischen Bestandteilen abfiltriert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade abermals zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure (1:2) angesäuert und mit Wasserdampf behandelt. Es ging unter anderem Essigsäure über, die durch ihren charakteristischen Geruch deutlich wahrzunehmen war.

Danach dürfte die obige Formulierung der Natriumverbindung des geschlorten Esters der Thujaketosäure wohl als richtig anzunehmen sein.

Tanacetophoron aus dem gechlorten Ester der Thujaketosäure durch wäßriges Alkali.

20 g roher gechlorter Ester wurden mit einer Lösung von 6,5—7 g Ätzkali[1]) in 55 ccm Wasser versetzt und 2—3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei das anfangs auf der Oberfläche schwimmende Öl fast vollkommen verschwand. Bei der darauf folgenden Wasserdampfdestillation gingen reichliche Mengen Tanacetophoron über, das in der üblichen Weise an Semikarbazid gebunden wurde. Dies zeigte sofort den reinen Schmp. von 187—188°. Ausbeute: 30% (ber. auf die Ketosäure).

Um womöglich noch eine Oxysäure herauszuarbeiten, deren Entstehung als Hauptprodukt eigentlich zu erwarten gewesen wäre, wurde der Kolbenrückstand zur Entfernung harziger Produkte ausgeäthert und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine gelbliche Trübung auftrat. Nun wurde abermals ausgeäthert, der Auszug mit Chlorkalzium getrocknet und durch Einleiten trocknen Ammoniakgases das Am-

[1]) Wird nur die auf 2 Mol berechnete Menge Alkali angewandt, so ist die Ausbeute unrein und wesentlich schlechter.

moniumsalz gefällt. Da dieses jedoch auch bei mehrfacher Wiederholung stets in unreiner Form ausfiel, und die freie Säure stets nur als braune schmierige Masse erhalten wurde, unterblieb die weitere Verarbeitung.

Um vielleicht auf diesem Wege zu einer Oxysäure zu gelangen, wurden 6,9 g roher Ester in der Kälte mit einer gut gekühlten Lösung von 1,8 g Ätzkali in 17 ccm Wasser versetzt und gut verschlossen 10 Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Da sich reichlich harzige Produkte gebildet hatten und eine Oxysäure nicht isoliert werden konnte, so wurde das Ganze nach dem obigen Verfahren auf Tanacetophoron verarbeitet.

Versuch der Oxydation des gechlorten Esters.

In der Absicht, den Hydrochlorester der Thujaketosäure in gleicher Weise wie die freie Säure zum sauren gechlorten Ester der Tanacetondikarbonsäure zu oxydieren, wurde folgender Versuch angestellt:

6,9 g roher gechlorter Ester wurde mit Soda zur Abstumpfung der noch vorhandenen freien Salzsäure neutralisiert und in der Kälte mit der berechneten Menge 4-prozentiger Natriumhypobromidlösung (= 4,7g Natriumhydroxyd in 120 ccm Wasser + 14,2 g Brom) unter Umschütteln versetzt, wobei sich am Boden des Gefäßes ein braunes Öl absetzte. Nach längerem Stehen wurde das Ganze mit Wasserdampf behandelt, wobei indessen nur äußerst wenig Bromoform mit überging. Der stark verharzte Kolbenrückstand wurde nun zunächst filtriert und dann das Filtrat ausgeäthert. Nach Verdunsten des im Filtrat gelösten Äthers auf dem Wasserbad wurde, nachdem durch Zusatz von etwas schwefliger Säure etwa noch vorhandenes freies Brom

abgestumpft war, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fiel ein festes, gelbes Produkt aus, das abfiltriert und mit stark verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen wurde. Aus der trocknen ätherischen Lösung dieses Körpers wurde durch Einleiten trocknen Ammoniakgases ein dunkelbraunes Produkt ausgefällt, das rasch völlig schwarz wurde und sich nicht weiter verarbeiten ließ.

Beständigkeit des Dreiringes der α-Thujaketosäure.

Um die Beständigkeit des in der α-Thujaketosäure durch die Diagonalbindung vorhandenen Dreiringes zu prüfen, wurden die beiden folgenden Versuche angestellt:

2 g α-Thujaketosäure wurden in 6 ccm Chloroform gelöst und die Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach etwa dreistündigem Stehen im fest verschlossenen Gefäß wurde unter gelindem Erwärmen die überschüssige Salzsäure und Chloroform mit der Saugpumpe abgesaugt. Nach kurzer Zeit erstarrte der Kolbenrückstand zu farblosen Kristallen, die mit Ligroin aufgenommen und auf Ton getrocknet wurden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 73—74°, also nur 2 Grad niedriger als der des Ausgangsmaterials, so daß es schon jetzt ziemlich sicher schien, daß keine Umsetzung stattgefunden hatte. Diese Vermutung wurde durch eine Chlorbestimmung bestätigt, die ergab, daß der Körper vollkommen halogenfrei war.

Bei dem zweiten Versuche wurde statt Chloroform Eisessig als Lösungsmittel angewandt. 5 g α-Thujaketosäure wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und wiederum bis zur vollkommenen Sättigung trocknes Salzsäuregas

eingeleitet. Nach einstündigem Stehen im gut verschlossenen Gefäß wurde die Lösung mit einigen Eisstückchen versetzt und dann stark mit Wasser verdünnt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das ausgefallene Öl, das, auch in Kältemischung gebracht, nicht erstarrte, im Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt. In Alkali löste es sich mit gelber Farbe. Beim Erhitzen zeigte diese Lösung den äußerst charakteristischen Geruch von Thujaketon. Die Hauptmenge des Öls wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei auch wieder in reichlicher Menge Thujaketon überging. Das Vorhandensein einer Säure im Rückstand konnte nicht nachgewiesen werden.

Während also in dem indifferenteren Lösungsmittel, dem Chloroform, der Dreiring der α-Thujaketosäure gegen Salzsäure noch beständig ist, wird in Eisessig als Lösungsmittel die Diagonalbindung bereits gesprengt. Thomson[1]) hat gezeigt, daß der Dreiring ebenfalls gegen heiße verdünnte Salzsäure nicht beständig ist.

Regenerierung des Tanacetophorons aus dem Semikarbazon.

Je 15 g reines Semikarbazon wurden in einem Destillierkolben in etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure von der Konzentration 1 : 3 (6 ccm konz. Schwefelsäure + 18 ccm Wasser) gelöst und die schwach braun gefärbte Lösung zum Sieden erhitzt. Die Konzentration der Schwefelsäure im Kolben wurde dadurch konstant gehalten, daß durch Zutropfen von Wasser aus einem Tropftrichter dieses in dem Maße, wie es abdestillierte, wieder ersetzt wurde. Trotzdem färbte

[1]) l. c.

sich der Kolbeninhalt im Laufe der Operation dunkler unter Abscheidung geringer Mengen von Harz. Nach beendeter Destillation wurde das Destillat ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorkalzium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers das Tanacetophoron im Vakuum destilliert. Es ging bei 13 mm Druck konstant bei 94° über. Alkoholische Permanganatlösung wird auf Zusatz eines Tropfens Tanacetophoron augenblicklich entfärbt. Ausbeute: 90% der Theorie.

β-Isopropylzyklopentanon aus Tanacetophoron.

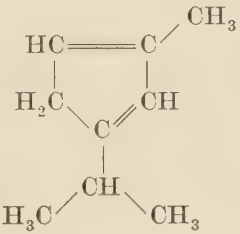
Die jeweils aus 15 g Tanacetophoronsemikarbazon bei Regenerierung des Ketons erhaltene wäßrige Lösung desselben wurde in einer Wasserstoffatmosphäre mit kolloidaler Palladiumlösung bis zur vollkommenen Sättigung geschüttelt, wozu im allgemeinen $1^1/_2$ bis 2 Tage erforderlich waren. Auf der anfangs vollkommen klaren Lösung schwamm dann ein Öl, da das gesättigte Keton im Wasser viel schwerer löslich ist als das ungesättigte. Das gebildete β-Isopropylzyklopentanon wurde mit Äther aufgenommen und die wässrige Lösung ebenfalls unter Aussalzen ausgeäthert, wobei gleichzeitig das Palladium mit ausflockt. Dieses geht mit in den Äther, wird mit abgehoben und setzt sich dann in der ätherischen Lösung nach kurzem Stehen am Boden des Gefässes als dicker Schlamm ab, von dem sich die darüberstehende Lösung leicht abgießen läßt. Nach dem Trocknen des Ätherauszuges mit Chlorkalzium und Abdestillieren des Äthers wurde das β-Isopropylzyklopentanon im Vakuum destilliert. Es siedet bei 14 mm Druck konstant bei 72—73°; gegen Parmanganat ist es vollkommen beständig. Ausbeute quantitativ.

II.

Derivate des Tanacetophoron und β-Isopropyl-zyklopentanon.

Theoretischer Teil.

Nach der bekannten Methode von Grignard tritt Tanacetophoron mit Magnesium-Jodmethyl leicht in Reaktion; allerdings gelingt es, wie auch in anderen Fällen, nicht, als erstes Produkt zu einem tertiären Alkohol zu gelangen, vielmehr geht die Reaktion — wenigstens teilweise — weiter und liefert unter Wasserabspaltung direkt einen zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff C_9H_{14}. Derselbe ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von typischem Kohlenwasserstoffgeruch und siedet unter 15 mm Druck bei 50—52°. Es kommt ihm offenbar folgende Konstitution zu:

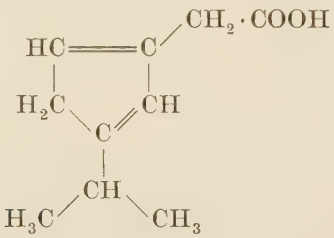


Dafür, daß auch die zweite Doppelbindung im Kern anzunehmen ist, spricht die von Wallach allgemein beobachtete Tatsache, daß bei der Wasserabspaltung aus derartigen tertiären Alkoholen stets die Hydroxylgruppe

mit einem Wasserstoffatom austritt, das an ein im Kern befindliches Kohlenstoffatom gebunden ist, und nicht an eins der Seitenkette.

Bei dem Versuch, Brom an die beiden Doppelbindungen anzulagern, verharzt der Körper vollkommen, und es gelingt, auch bei Anwendung der größten Vorsicht, nicht, ein Bromadditionsprodukt zu erhalten.

Läßt man nach dem bekannten Reformatzkyschen, von Wallach verbesserten Verfahren in Benzollösung bei Gegenwart von Zink Bromessigester auf Tanacetophoron einwirken, so erhält man eine zweifach ungesättigte Säure der Formel $C_{10}H_{14}O_2$:



Sie kristallisiert aus Alkohol in schön ausgebildeten, farblosen Kristallen vom Schmp. 133°, die sich an der Luft bei längerem Stehen gelb färben, und sich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht lösen.

Die Säure bildet ein farbloses, schwerlösliches Silbersalz, dagegen ist das Natriumsalz zwar in Methylalkohol, sowie in Natronlauge äußerst schwer löslich, spielend leicht dagegen in Wasser. Von alkoholischer wie wäßriger Permanganatlösung wird die Säure verhältnismäßig schwer angegriffen. Mineralsäuren zersetzen sie unter Freiwerden von Kohlensäure und Bil-

dung von Kohlenwasserstoff. Ebenso tritt beim trocknen Erhitzen Kohlensäureabspaltung ein, analog der von Wallach bei derartigen Säuren allgemein gemachten Beobachtung[1]).

Daß auch bei dieser Säure zwei Doppelbindungen im Ring angenommen werden müssen, geht aus analogen Versuchen Wallachs[2]) hervor, der festgestellt hat, daß bei Ketonen, welche bereits eine Äthylenbindung im Ring enthalten, bei der Umsetzung mit Bromessigester sich auch die zweite Äthylenbindung, welche bei der Wasserabspaltung aus dem Oxyester entsteht, in den Kern verlegt. Auch in diesem Falle gelingt es nicht, Brom oder auch Salzsäure zu addieren, vielmehr tritt, wie oben beim Kohlenwasserstoff, völlige Verharzung ein.

Erwähnt sei noch, daß sich auch hier die von Wallach[2]) gemachte Beobachtung bestätigte, daß „Ketone, welche bereits eine Äthylenbindung im Ring enthalten, der Bromessigestersynthese zwar ebenso gut zugänglich sind, wie die gesättigten Ketone, daß aber die bei Anwendung dieser als erstes Reaktionsprodukt leicht zu erhaltenden Oxyester:

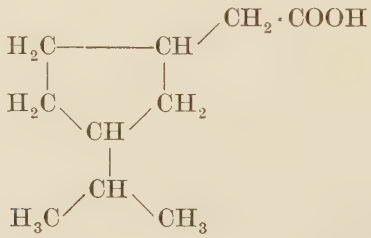
$$R=C<\begin{matrix}OH\\CH_2\cdot COOR\end{matrix}$$

bei Anwendung jener ungesättigten Ketone in keinem Fall isolierbar waren. Es fanden sich vielmehr immer sofort die um 1 Molekül Wasser ärmeren Ester als Reaktionsprodukt vor". Es gelang nämlich auch in diesem Falle nicht, eine Oxysäure zu isolieren, vielmehr wurde

[1]) Ann. 347, 317.
[2]) Ann. 323, 136.

stets nach Verseifen des Esters, auf dessen Reindarstellung verzichtet wurde, sofort die zweifach ungesättigte Säure erhalten. Anders verhielt es sich bei der später zu besprechenden gleichen Umsetzung mit dem gesättigten Tanacetophoron, dem β-Isopropylzyklopentanon, wo, analog der obigen Beobachtung, als erstes Produkt der Reaktion eine Oxysäure isoliert werden konnte.

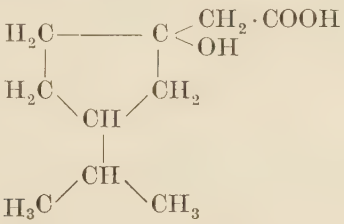
Versuche, aus der Säure $C_{10}H_{14}O_2$ das Amid oder einen festen Ester darzustellen, waren leider ohne Erfolg. Dagegen gelingt es glatt, die Säure in die gesättigte Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ überzuführen, wenn man ihr Natriumsalz nach Paal reduziert. Dabei wird offenbar die eine der beiden Doppelbindungen leichter mit Wasserstoff abgesättigt als die andere; denn von der für die Aufnahme von vier Atomen berechneten Menge Wasserstoff wurde genau die Hälfte in 1—2 Minuten aufgenommen, während dann noch einen ganzen Tag geschüttelt werden mußte, bis der Rest der zur völligen Sättigung erforderlichen Menge Wasserstoff absorbiert war. Die Säure, der die folgende Konstitution zukommt:



bildet farblose Kristalle vom Schmp. 27°. Ihr Silbersalz ist in Wasser schwer, in Alkohol und Äther dagegen verhältnismäßig leicht löslich.

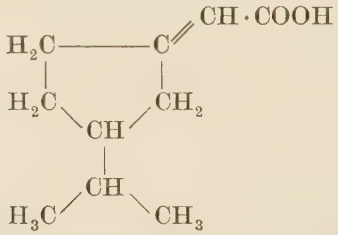
Ein Versuch, Tanacetophoron mittels alkoholischen Natriums mit sich selbst zu kondensieren, wie dies bei dem gesättigten Keton mit ausgezeichnetem Erfolge geschah und später eingehend besprochen werden wird, lieferte kein festes Produkt, weshalb die nähere Untersuchung darüber unterblieb.

Wie Tanacetophoron, so reagiert auch β-Isopropylzyklopentanon in Benzollösung glatt nach Reformatzky-Wallach mit Bromessigester und Zink. Auch in diesem Falle wurde auf die Isolierung des zuerst entstehenden Esters kein weiterer Wert gelegt, vielmehr als erstes Produkt, wie bereits erwähnt, eine Oxysäure $C_{10}H_{18}O_3$ der folgenden Konstitution:



herausgearbeitet. Dieselbe stellt ein braunes, zähflüssiges Öl dar, das auch bei längerem Stehen in Kältemischung nicht erstarrt. Aus der wäßrigen Lösung seines Ammoniumsalzes fällt Silbernitrat ein farbloses, schwerlösliches Silbersalz. Als Nebenprodukt trat bei der Darstellung dieser Säure ein farbloser, kristallinischer Körper $C_{16}H_{26}O$ auf, der sich als ein Selbstkondensationsprodukt des β-Isopropylzyklopentanons erwies. Dieser Körper wurde auf anderem Wege dann in größerer Menge hergestellt und näher untersucht, worauf ich später genauer zu sprechen kommen werde.

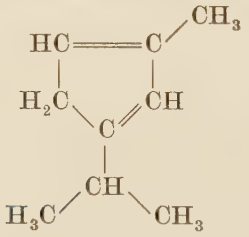
Aus der oben erwähnten Oxysäure $C_{10}H_{18}O_3$ ließ sich leicht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid Wasser abspalten. Wie Wallach gezeigt hat[1]), bildet sich bei diesem Verfahren eine semizyklische Doppelbindung:



während bei anderen wasserabspaltenden Mitteln, wie z. B. Kaliumbisulfat oder Phosphorpentoxyd der Wasseraustritt hauptsächlich im Kern erfolgt[2]). Die ungesättigte Säure $C_{10}H_{16}O_2$ bildet farblose Kristalle vom Schmp. 107—108°.

Experimenteller Teil.

$\Delta^{2,5}$-Methyl-1-isopropyl-3-zyklopentadiën.



2,2 g Magnesiumspäne wurden mit 15 ccm trockenem Äther überschichtet und (unter gleichzeitigem Aufsetzen eines Rückflußkühlers) aus einem Tropftrichter

---

[1]) Ann. 365, 261.

[2]) Ann. 365, 256.

12,5 g Jodmethyl, das in etwa dem dreifachen Volumen trocknem Äther gelöst war, allmählich hinzugegeben. Gegen Ende der Reaktion wurde vorsichtig auf dem Wasserbad noch kurze Zeit erwärmt, bis alles Magnesium gelöst war. Zu dieser Grignardlösung wurde alsdann unter stetem Umschütteln aus einem Tropftrichter allmählich eine Lösung von 10 g Tanacetophoron in 100 ccm Äther hinzugegeben, und als alles Keton zugeflossen war, noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Karbinol durch Wasser freigemacht, und zwar wurde portionsweise so viel Wasser zugesetzt, bis auf erneuten Zusatz keine Trübung mehr auftrat. Dann wurde das Ganze mit Wasserdampf behandelt. Das übergegangene gelbliche Öl wurde im Scheidetrichter abgehoben und mit Pottasche getrocknet. Da sich beim Fraktionieren im Vakuum kein scharfer Siedepunkt zeigte, — der Alkohol hatte offenbar zum Teil schon Wasser abgespalten, — wurde eine Nacht über Natrium stehen gelassen und dann nochmals im Vakuum fraktioniert. Bei 15 mm Druck ging zwischen 50° und 52° die Hauptmenge als eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über von typischem Kohlenwasserstoffgeruch. Gegen Permanganat erwies sie sich als stark ungesättigt. Bei längerem Stehen färbt sich der Kohlenwasserstoff dunkler unter offenbarer Verharzung. Die von Herrn Geheimrat Wallach in liebenswürdiger Weise bestimmten physikalischen Konstanten ergaben:

Kp. 166—167°, $d_{21} = 0{,}845$, $n_D = 1{,}4913$
$M = 41{,}84$ (ber. für C_9H_{14} $F = 40{,}64$).

Die Analyse lieferte folgende Werte: 0,1802 g gaben 0,5828 g CO_2 und 0,1879 g H_2O.

seifung — die Lösung ist intensiv rotgelb gefärbt — wurde der Alkohol und etwa zurückgebildetes Keton mit Wasserdampf abgeblasen, der Kolbenrückstand nach dem Erkalten zur Entfernung etwaiger harziger Produkte mit Äther durchgeschüttelt und, nach Verdunsten des in Wasser gelösten Äthers durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, die Säure durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte freigemacht. Diese fiel sofort in schwach gelb gefärbten, kleinen Kristallblättchen aus. Nach längerem Stehen wurden dieselben abfiltriert und auf Ton getrocknet. Fällt die Säure anfangs in dunkleren Kristallen aus, so muß sie über das Ammoniumsalz gereinigt werden. Aus Alkohol umkristallisiert, liefert sie schöne, farblose Kristalle vom Schmp. 133°, die gegen Permanganat verhältnismäßig beständig sind. Ausbeute: 1,6 g Säure (= 41% bezogen auf Tanacetophoron). Bei der Analyse gaben

0,1639 g Säure 0,4331 g CO_2 und 0,1261 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$	Gef.
C 72,24%	72,07%
H 8,49%	8,61%

Silbersalz der Säure.

0,25 g Säure wurden in der eben ausreichenden Menge wäßrigen Ammoniaks gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und das Silbersalz durch Zusatz einer wäßrigen Lösung von 0,25 g Silbernitrat gefällt. Nach einigem Stehen wurde das farblose Salz abfiltriert, mit Wasser und verdünntem Alkohol gut gewaschen und anfangs auf Ton, und nachdem es vollkommen lufttrocken war, noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad

getrocknet; in trocknem Zustande zeigte das Salz verhältnismäßig große Lichtbeständigkeit. Bei einer Silberbestimmung gaben: 0.1734 g Salz 0,0687 g Ag

Ber. für $C_{10}H_{13}O_2$ Ag	Gef.
Ag 39,53 %	39,62 %

Versuch der Addition von Brom an die Säure.

0,5 g Säure wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte tropfenweise eine Lösung von 1 g Brom in 5 ccm Eisessig hinzugegeben; dann wurde sofort mit Wasser versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Es setzten sich allmählich braune Schmieren am Boden des Gefäßes ab, deren weitere Verarbeitung jedoch unterblieb.

Versuch der Anlagerung von Salzsäure an die Säure.

0,3 g Säure wurden in 6 ccm Eisessig gelöst und bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die anfangs farblose Lösung färbte sich allmählich dunkelbraun. Beim Zusatz von Wasser schied sich zunächst außer harzigen Produkten eine scheinbar feste Masse ab, die aber nach einigem Stehen ebenfalls völlig verharzt war.

Ester der Säure aus dem Silbersalz.

1,2 g fein pulverisiertes Silbersalz der Säure wurden in einer Reibschale mit 3 ccm trocknem Äther gut verrieben und in einen Rundkolben hineingespült. Dann wurden 0,8 g Jodmethyl, im doppelten Volumen trocknem Äther gelöst, hinzugegeben und das Ganze eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Jodsilbers wurde der Äther abdestilliert.

Es hinterblieb eine bräunliche, angenehm esterartig riechende, zähe Flüssigkeit, die auch bei monatelangem Stehen, einige Wochen davon in der Kälte, nicht erstarrte. Der Ester wurde daher nicht näher untersucht.

Versuch der Darstellung des Säureamids aus dem Ester der Säure.

0,8 g auf dem obigen Weg gewonnenen Esters wurden mit 3 ccm hochkonzentriertem wäßrigem Ammoniak 4 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und dann einige Wochen stehen gelassen. Die Lösung war zwar intensiv braun, jedoch schieden sich auch bei wochenlangem Stehen nicht die geringsten Spuren von Kristallen ab.

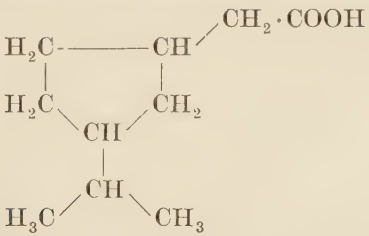
Versuch der Darstellung des Säureamids aus dem Ammoniumsalz der Säure.

0,5 g Säure wurden aus ihrer trocknen ätherischen Lösung durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in der Kälte als Ammoniumsalz gefällt. Das ausgefallene weiße Pulver wurde nach dem Abfiltrieren auf Ton gestrichen und nach kurzem Stehen an der Luft, gegen die es verhältnismäßig beständig zu sein scheint, noch kurze Zeit im evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet. Dann wurde das Salz in ein Bombenrohr gebracht und nach Zugabe von 0,5 g Ammoniumkarbonat zur Bindung etwa freiwerdender Säure 7 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Rohres mit Wasser in einen Kolben gespült und durch diesen kurze Zeit Wasserdampf hindurchgeleitet. Es ging reichlich Kohlenwasserstoff über. Nach dem Erkalten wurde der

Kolbenrückstand und das Bombenrohr mit Äther extrahiert, der Auszug zur Entfernung etwa vorhandener Säuren mit wäßrigem Ammoniak durchgespült, und der Äther alsdann in einer geräumigen Schale verdunsten gelassen. Es hinterblieben jedoch nur Schmieren. Beim Ansäuern des Ammoniakauszuges fiel keine Säure aus. Es geht also offenbar die Reaktion unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure weiter bis zur Bildung des Kohlenwasserstoffes.

Bei einem vorangegangenen Versuch, bei dem 4 Stunden auf 170—180° erhitzt wurde, trat völlige Verkohlung ein.

Isopropyl-3-zyklopentyl-1-Essigsäure.



0,3 g Isopropylpentadiënessigsäure wurden in 0,1 g wäßriger Soda gelöst und in einer Wasserstoffatmosphäre bei Gegenwart kolloidalen Palladiums bis zur Sättigung geschüttelt. Dabei wurde die Hälfte des für zwei Doppelbindungen erforderlichen Wasserstoffes in etwa 2 Minuten aufgenommen, während bis zur völligen Absorption der zweiten Hälfte noch einen vollen Tag geschüttelt werden mußte. Nach Ausflocken des Palladiums durch Zusatz von etwas Alkali unter gelindem Erwärmen wurde filtriert und im eisgekühlten Filtrat die Säure mit verdünnter Schwefelsäure als feste farblose Kristallmasse ausgefällt. Nach einigem

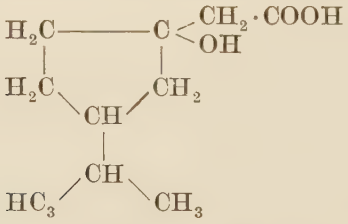
Stehen wurden die Kristalle abfiltriert, auf Ton getrocknet und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde in einer flachen Schale zur Kristallisation hingestellt. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes geruchloses Öl, das beim Reiben mit einem Glasstab oder beim Animpfen mit einer Spur der Säure sofort in wundervollen farblosen Kristallen erstarrte. Dieselben schmolzen scharf bei 27°. Gegen Permanganat erwies sich die Säure als vollkommen gesättigt.

Die Hauptmenge der Säure wurde über das Ammoniumsalz in das im Wasser schwer, in Alkohol und Äther ziemlich leicht lösliche Silbersalz verwandelt, und dieses analysiert.

0,1639 g Subst. gaben 0,2591 g CO_2, 0,0893 g H_2O und 0,0639 g Ag

Ber. für $C_{10}H_{17}O_2Ag$	Gef.
C 43,31%	43,11%
H 6,18%	6,09%
Ag 38,96%	38,99%

Isopropyl-3-oxy-1-zyklopentyl-1-Essigsäure.



6,9 g β-Isopropylzyklopentanon wurden in derselben Weise wie Tanacetophoron[1]) in Benzollösung

[1]) s. S. 38 dieser Arbeit.

mit 8,7 g Bromessigsäuremethylester und 4,7 g Zinkspäne behandelt. Gegen Ende der Reaktion erstarrte die schmutzig schwarzgrüne Lösung zu einer schleimigen Gallerte. Diese wurde dann wieder mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser behandelt, die gelbbraune Benzollösung mit Chlorkalzium getrocknet und nach Abdestillieren des Benzols der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es wurden drei verschiedene Fraktionen aufgefangen:

Fraktion I: bis 125°
Fraktion II: 125° bis 155°
Fraktion III: 155° bis 175°.

In Fraktion III schieden sich nach einigen Minuten reichlich Kristalle ab; diese wurden jedoch zunächst durch Vereinigung mit Fraktion I wieder gelöst und durch nochmalige Destillation noch etwas von der zwischen 125° und 155° übergehenden völlig farb- und geruchlosen Fraktion gewonnen. Diesmal erstarrte der Kolbenrückstand und das in Vorlage III aufgefangene Produkt fast vollkommen beim Erkalten zu farblosen Kristallen. Sie wurden später näher untersucht.

Die Hauptfraktion (6,8 g) wurde zwecks Verseifung zu einer Lösung von 0,8 g metallischem Natrium in 20 ccm Methylalkohol hinzugegeben, wobei sich die Lösung schwach gelb färbte, nach ca. 2 Stunden mit etwa 100 ccm Wasser versetzt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Als auch nach 5 stündigem Erhitzen das anfangs reichlich auf der Oberfläche schwimmende Öl noch nicht völlig verschwunden war, wurde die schwach gelb gefärbte Lösung mit Wasserdampf behandelt und, sobald das Destillat sich klärte, die Vorlage gewechselt. Außer Alkohol und wenig zurück-

gebildetem Keton ging ein Produkt über, das in beiden Vorlagen sofort zu farblosen Kristallen erstarrte. Als keine festen Produkte mehr übergingen, wurde der bräunlich gefärbte Kolbeninhalt filtriert, zur Entfernung harziger Produkte ausgeäthert und, nach Verdunsten des in Wasser gelösten Äthers durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Lösung trübte sich und schied allmählich am Boden des Gefäßes braune Öltröpfchen ab. Nach einigem Stehen wurde die Säure mit Äther extrahiert und nach dem Trocknen mit Chlorkalzium der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Es hinterblieb ein braunes ,Öl, das auch bei längerem Stehen in Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war. Mit trocknem Äther aufgenommen, fiel die Säure beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas als nur schwach gelblich gefärbtes Ammoniumsalz wieder aus, aus dessen wäßriger Lösung die Säure durch verdünnte Schwefelsäure wiederum nur als braunes Öl abgeschieden werden konnte. Alkoholische Permanganatlösung wurde nicht entfärbt. Ausbeute: 50% der Theorie (bezogen auf Isopropylpentanon).

Die Säure wurde in Form ihres schwerlöslichen, farblosen Silbersalzes zur Analyse gebracht:

0,1563 g Silbersalz gaben 0,2357 g CO_2 und 0,0803 g H_2O und 0,1512 g Silbersalz gaben 0,9552 g Silber.

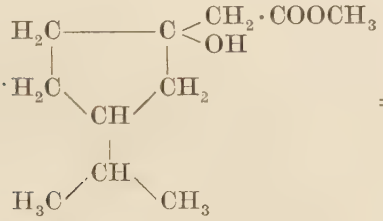
Ber. für $C_{10}H_{17}O_3Ag$	Gef. I.	II.
C 40,95%	41,13%	—
H 5,84%	5,75%	—
Ag 36,83%	—	36,51%

Die beim Fraktionieren des rohen Esters in der Vorlage, sowie im Kolben als Rückstand erhaltenen

festen Produkte wurden mit Äther aufgenommen und nach Verdunsten des Lösungsmittels in einer flachen Schale gemeinsam aus Methylalkohol umkristallisiert. Sie bildeten seidenglänzende Blättchen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren schließlich bei 74—75 °schmolzen und Permanganatlösung augenblicklich entfärbten.

Es gab vier Möglichkeiten: entweder lag in diesem Körper der Oxyester vor

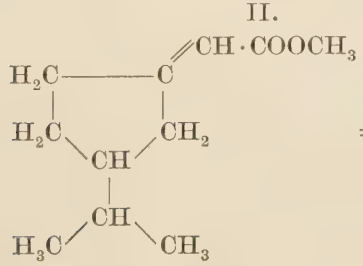
I.



$= C_{11}H_{20}O_3$,

oder der Ester der ungesättigten Säure

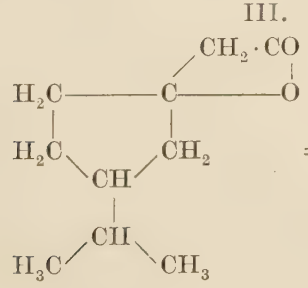
II.



$= C_{11}H_{18}O_2$,

oder ein Lakton

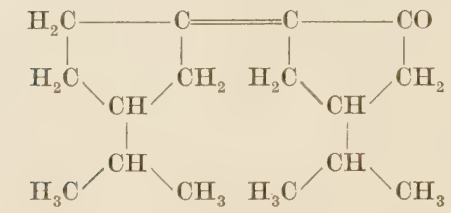
III.



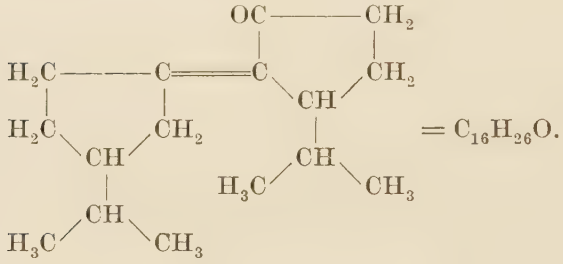
$= C_{10}H_{16}O_2$,

oder schließlich ein Selbstkondensationsprodukt des Ausgangskörpers, des Isopropylpentanons

IV.



oder



Daß keine freie Säure vorliegen konnte, war vorher durch die Unlöslichkeit der Kristalle in Ammoniak festgestellt worden. Um durch eine Analyse wenigstens annähernd ermitteln zu können, mit welchem der vier Körper man es hier zu tun hatte, wurden die Kristalle nicht weiter zu reinigen versucht, da die schließlich noch vorhandene Menge gerade nur zu einer Analyse ausreichte.

Berechnet für I: $C_{11}H_{20}O_3$

C 65,95%

H 10,07%

berechnet für II: $C_{11}H_{18}O_2$

C 72,47%

H 9,96%

berechnet für III: $C_{10}H_{16}O_2$

C 71,37%

H 9,59%

berechnet für IV: $C_{16}H_{26}O$

C 81,98%

H 11,19%

Werte der Analyse: 0,1644 g Subst. gaben 0,4870 g CO_2 und 0,1616 g H_2O

C 80,79%

H 11,00%.

Die Analyse stimmt also weitaus am besten auf die Werte des Selbstkondensationsproduktes des Isopropylpentanons.

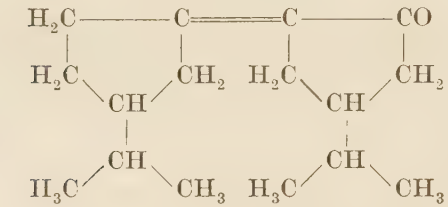
Die nach Verseifung des Esters bei der Wasserdampfdestillation in den Vorlagen erstarrten Produkte wurden gemeinsam abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Methylalkohol umkristallisiert. Auch dieser Körper bildete seidenglänzende Blättchen von gleichem Aussehen wie die beim Fraktionieren des Esters erhaltenen und schmolz schließlich ebenfalls nach häufigem Umkristallisieren und Abpressen auf Ton bei 74—75°. Eine Mischprobe beider Produkte zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Auch durch die Analyse wurde einesteils die Identität beider Körper erwiesen, anderseits festgestellt, daß in der Tat Bicyclo-isopropylpenten-isopropylpentanon vorlag.

Es gaben 0,1545 g Subst. 0,4612 g CO_2 und 0,1559 g H_2O.

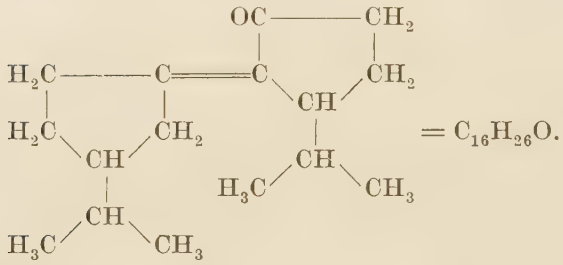
Ber. für $C_{16}H_{26}O$	Gef.
C 81,98%	81,41%
H 11,19%	11,29%

oder schließlich ein Selbstkondensationsprodukt des Ausgangskörpers, des Isopropylpentanons

IV.



oder



Daß keine freie Säure vorliegen konnte, war vorher durch die Unlöslichkeit der Kristalle in Ammoniak festgestellt worden. Um durch eine Analyse wenigstens annähernd ermitteln zu können, mit welchem der vier Körper man es hier zu tun hatte, wurden die Kristalle nicht weiter zu reinigen versucht, da die schließlich noch vorhandene Menge gerade nur zu einer Analyse ausreichte.

Berechnet für I: $C_{11}H_{20}O_3$

C 65,95%

H 10,07%

berechnet für II: $C_{11}H_{18}O_2$

C 72,47%

H 9,96%

berechnet für III: $C_{10}H_{16}O_2$

C 71,37%

H 9,59%

berechnet für IV: $C_{16}H_{26}O$

C 81,98%

H 11,19%

Werte der Analyse: 0,1644 g Subst. gaben 0,4870 g CO_2 und 0,1616 g H_2O

C 80,79%

H 11,00%.

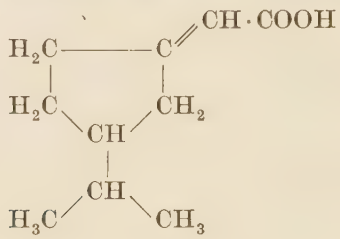
Die Analyse stimmt also weitaus am besten auf die Werte des Selbstkondensationsproduktes des Isopropylpentanons.

Die nach Verseifung des Esters bei der Wasserdampfdestillation in den Vorlagen erstarrten Produkte wurden gemeinsam abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Methylalkohol umkristallisiert. Auch dieser Körper bildete seidenglänzende Blättchen von gleichem Aussehen wie die beim Fraktionieren des Esters erhaltenen und schmolz schließlich ebenfalls nach häufigem Umkristallisieren und Abpressen auf Ton bei 74—75°. Eine Mischprobe beider Produkte zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Auch durch die Analyse wurde einesteils die Identität beider Körper erwiesen, anderseits festgestellt, daß in der Tat Bicyclo-isopropylpenten-isopropylpentanon vorlag.

Es gaben 0,1545 g Subst. 0,4612 g CO_2 und 0,1559 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{26}O$	Gef.
C 81,98%	81,41%
H 11,19%	11,29%

$\Delta^{1(6)}$-Isopropyl-3-zyklopentenessigsäure durch Wasserabspaltung aus der Oxysäure.



3 g Oxysäure wurden mit 6 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und dann durch die Lösung überhitzter Wasserdampf hindurchgeleitet. Es ging ein trübes Destillat über, aus dem allmählich sich farblose Kristalle abschieden. Über Nacht wurde bei 0° stehen gelassen, dann die in kaltem Wasser so gut wie unlösliche feste Säure abfiltriert und auf Ton getrocknet. Sie bildet farblose Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 107—108° schmolzen. Gegenüber Permanganatlösung erwiesen sie sich als ungesättigt. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1590 g Säure gaben 0,4145 g CO_2 und 0,1348 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef.
C 71,36%	71,10%
H 9,59%	9,48%

III.

Bicyclo-isopropylpenten-isopropylpentanon.

Theoretischer Teil.

Wie sich bei der Bromessigestersynthese am β-Isopropylpentanon gezeigt hatte, besitzt dieses Keton offenbar große Neigung zur Selbstkondensation. Es lag nun nahe, zu untersuchen, wie weit sich diese Vermutung bestätigen würde.

Über Selbstkondensation zyklischer Ketone hat Wallach bereits zahlreiche Versuche am Pentanon, Hexanon und Heptanon, sowie an Derivaten dieser Ketone angestellt[1]) und ist dabei zu äußerst interessanten Resultaten gelangt. Was die Kondensationsmittel anlangt, so hat sich gezeigt, daß vornehmlich alkoholisches Alkali und gasförmige Salzsäure, aber auch andere wasserabspaltende Mittel, wie z. B. wasserfreie Ameisensäure, besonders geeignet sind, die Kondensation herbeizuführen. Als Endprodukte der Kondensation hat Wallach bi- und trizyklische Verbindungen erhalten. Die letzteren treten naturgemäß als Nebenprodukte bei der Bildung der bizyklischen Ketone auf, indem 1 Molekül bizyklisches Keton mit 1 Molekül Ausgangsketon weiterhin in Reaktion tritt. Zu der Frage, in welcher Weise sich die Kondensation vollzieht, läßt

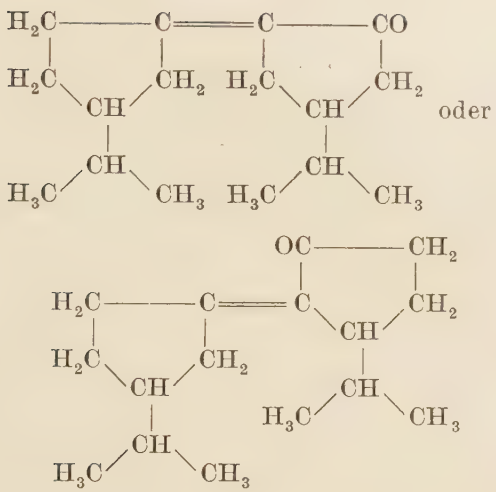
[1]) Ber. 29, II, 1595; 29, III, 2962; Ann. 381, 95 u. a.

sich sagen, daß stets eine dem Karbonyl benachbarte CH_2-Gruppe mit dem Sauerstoff der Karbonylgruppe des zweiten Moleküls als Wasser austritt und bisher kein Fall beobachtet wurde, wo eine andere Methylengruppe in Reaktion getreten wäre. Überhaupt ähnelt das ganze Verhalten der zyklischen Ketone bei der Selbstkondensation sehr dem der aliphatischen, speziell dem des Acetons.

Im vorliegenden Falle wurde die Kondensation des β-Isopropyl-zyklopentanons mit Natriumäthylat ausgeführt, die ganz überraschend glatt und in ausgezeichneter Ausbeute Bizyklo-isopropylpenten-isopropylpentanon lieferte. Schon nach zweitägigem Stehen bei 0° hatte sich das Kondensationsprodukt in reichlicher Menge aus der Lösung in Form derber, farbloser Kristalle abgeschieden, die bereits denselben Schmelzpunkt zeigten, wie das völlig reine, aus Methylalkohol umkristallisierte Produkt. Weitere Mengen bizyklisches Keton konnten aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden, da es darin praktisch unlöslich ist. Diesen ausgefällten Produkten ist jedoch ein zähflüssiges, gelbes Öl beigemengt, das beim Umkristallisieren den letzten Resten des bizyklischen Ketons äußerst hartnäckig anhaftet und bei längerem Stehen dieses auch zersetzt. Vielleicht liegt hier ein trizyklisches Produkt der Kondensation vor. Näher untersucht konnte es leider nicht werden.

Ein Versuch, statt Natriumalkoholat wasserfreie Ameisensäure als Kondensationsmittel anzuwenden, versagte und lieferte Ausgangsketon unverändert zurück.

Bizyklo - isopropylpenten - isopropylpentanon, $C_{10}H_{26}O$, dem also offenbar eine dieser beiden Konstitutionsformeln zukommt:

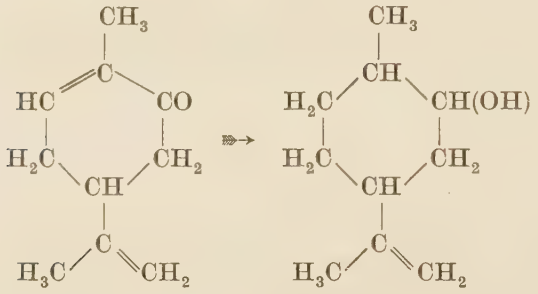


kristallisiert aus Methylalkohol, in farblosen, seidenglänzenden Blättchen, die bei 77—78° schmelzen und stellt also das erste bei gewöhnlicher Temperatur feste derartige bizyklische Keton dar, das bis jetzt bekannt geworden ist. Es bildet leicht ein Semikarbazon vom Schmp. 188° (unkorr.) = 192,5° (korr.) und ein Oxim, das, nachdem bei 125° eine Zersetzung stattgefunden hat, bei 146° (unkorr.) = 149° (korr.) schmilzt.

2 Atome Brom werden in Eisessiglösung leicht addiert, indessen zersetzt sich das Produkt bei gewöhnlichem Druck bereits wieder bei Wasserbadtemperatur unter völliger Verharzung.

Versucht man das Keton in der bekannten Weise mit der 5—6 fachen der theoretischen Menge Natrium in alkoholischer Lösung zum ungesättigten Alkohol zu reduzieren, so geht die Reduktion quantitativ weiter zum gesättigten Alkohol $C_{10}H_{29}OH$, indem also die konjugierte Doppelbindung ebenfalls reduziert wird,

was also auch als eine Stütze der beiden obigen Formelbilder anzusehen ist. Denn allgemein pflegt der Reduktion durch Natrium und Alkohol nur eine konjugierte Doppelbindung zugängig zu sein, wie besonders deutlich am Carvon zutage tritt, das unter diesen Bedingungen sich leicht zu Dihydrocarveol reduzieren läßt[1]).



Carvon. Dihydrocarveol.

Während also die konjugierte Doppelbindung glatt reduziert wird, bleibt die Äthylenbindung der Seitenkette unangegriffen.

Der Alkohol wurde aus dem Keton zunächst als farblose zähe Flüssigkeit erhalten, die bei 11 mm Druck zwischen 160° und 164° überging. Beim Einbringen in Kältemischung erstarrte das Ganze glasartig, ohne indessen Neigung zum Kristallisieren zu zeigen, auch als ihm dann durch Entfernen der Kältemischung Gelegenheit gegeben wurde, langsam sich wieder bis auf Zimmertemperatur zu erwärmen. Erst nach mehrstündigem Stehen begannen sich in der wieder zähflüssigen Masse einzelne Kristallisationszentren zu bilden, von denen aus eine langsame Kristal-

[1]) Wallach: Ann. 275, 110.

lisation einsetzte. Über Nacht war die Hauptmenge des Alkohols dann kristallinisch erstarrt. Es haftete den Kristallen aber immer noch etwas Öl an, das erst bei tagelangem Stehen allmählich ebenfalls noch erstarrte. Die Kristalle schmolzen bei 70—71°, ließen sich aber infolge der durch die offenbar große Kristallisationswärme bedingten geringen Kristallisationsgeschwindigkeit nicht umkristallisieren, sondern kamen aus dem Lösungsmittel stets als Öl wieder heraus, das dann erst allmählich fest wurde.

Der Alkohol bildet leicht ein festes, farbloses Phenylurethan vom Schmp. 106—107°.

Mit verdünnter Beckmannscher Chromsäuremischung in Eisessiglösung oxydiert, geht der Alkohol leicht in das gesättigte Keton $C_{16}H_{28}O$ über. Nebenher wurde in ganz verschwindend kleiner Menge etwas Isopropylzyklopentanon erhalten, das offenbar aus einer ganz geringen Menge ungesättigten Alkohols entstanden war, indem die Chromsäure auch an der Äthylenbindung oxydierend angegriffen und unter Rückbildung des ursprünglichen Ausgangsketons diese gesprengt hatte. Daß überhaupt eine Spur ungesättigten Alkohols vorlag, hat wohl nur darin seinen Grund, daß für die Bildung eines gesättigten Alkohols verhältnismäßig wenig Reduktionsmittel angewandt worden war, also die Reduktion nicht völlig bis zu Ende hatte verlaufen können.

Nach Paal mit Palladium-Wasserstoff läßt sich das ungesättigte bizyklische Keton leicht und quantitativ in das gesättigte, das Bizyklo-isopropylpenthyl-isopropylpentanon überführen. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, geruchlose Flüssigkeit, er-

starrt aber, in Kältemischung gebracht, zu farblosen Kristallen. Es siedet bei 11 mm Druck, bei 157—160°. Das Keton liefert, wie das ungesättigte, ein schön kristallisierendes Oxim, das, nachdem bei 120° eine Zersetzung eingetreten ist, bei 134° (unkorr.) = 136,5° (korr.) schmilzt. Mit Semikarbazid liefert es ebenfalls leicht ein Semikarbazon, das jedoch beim Umkristallisieren ölig herauskommt und erst allmählich erstarrt. Der Schmelzpunkt war dementsprechend unscharf.

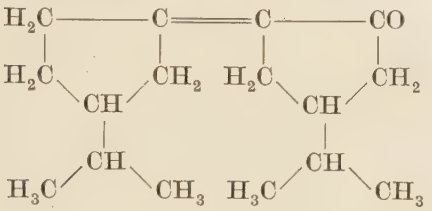
Mit Natrium in alkoholischer Lösung läßt sich auch das gesättigte Keton glatt zu dem oben erwähnten gesättigten Alkohol $C_{16}H_{29}OH$ reduzieren, der, bei der gemäßigten Oxydation mit Chromsäure, wieder in das gesättigte Keton übergeht, ohne daß diesmal, wie es auch nicht anders zu erwarten war, β-Isopropylzyklopentanon als Nebenprodukt aufgetreten wäre.

Schließlich wurde noch versucht, das gesättigte Keton durch energische Oxydation mit Chromsäure zu einer Ketosäure aufzuspalten, um dadurch, analog wie Wallach beim Bizyklohexanon[1]), über die Konstitution des Bizyklo-isopropylpenten-isopropylpentanons womöglich Aufschluß zu erhalten. Doch gelang es nicht, eine Ketosäure zu isolieren. Die beiden Isopropylgruppen im Molekül machen dieses gegen derartig starke Oxydationsmittel eben doch zu empfindlich, so daß es bei dieser Oxydation offenbar weiter gehend gespalten wird.

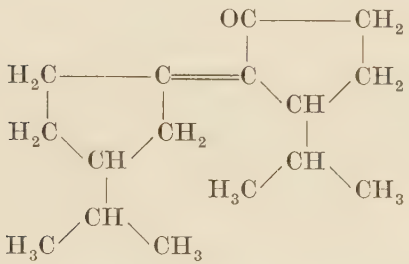
[1]) Ann, 381, 105.

Experimenteller Teil.

Bizyklo-isopropylpenten-Isopropylpentanon durch Selbstkondensation von β-Isopropylpentanon.



oder



5 g β-Isopropylzyklopentanon wurden unter Kühlung mit Kältemischung vorsichtig tropfenweise unter ständigem Umschütteln mit einer ebenfalls vorher eisgekühlten Lösung von 0,4 g metallischem Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol versetzt, wobei die anfangs schwachgelbe Farbe des Ketons in ein helles Braun überging, und die Lösung dann zwei Tage im gut verschlossenen Gefäß bei 0° stehen gelassen. Im Laufe dieser Zeit hatte sich bereits der größte Teil des Kondensationsproduktes in Form farbloser Kristalle aus der Lösung abgeschieden. Diese wurden nun über Glaswolle vorsichtig abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol und schließlich mit wenig Eiswasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Kristalle schmolzen scharf bei 77—78°

und zeigten auch nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol keine Änderung des Schmelzpunktes. Alkoholische Permanganatlösung wurde augenblicklich entfärbt. Die vom Rohprodukt abfiltrierte Lösung wurde unter Umrühren in 100 ccm Eiswasser gegossen und danach noch einige Zeit in einer Kältemischung gekühlt. Es schieden sich noch reichlich feste Produkte ab, die aber durch ein anhaftendes gelbes Öl verunreinigt waren und nur durch mehrmaliges Umkristallisieren sich davon befreien ließen. Ausbeute an reinem Bizyklo-isopropylpenten-isopropylpentanon ca. 70% der Theorie.

Die Analyse ergab folgende Werte: 0,1480 g Subst. gaben 0,4434 g CO_2 und 0,1490 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{26}O$	Gef.
C 81,98%	81,71%
H 11,19%	11,26%

Ein Versuch, β-Isopropylpentanon mit wasserfreier Ameisensäure in gleicher Weise mit sich selbst zu kondensieren, lieferte völlig unangegriffenes Ausgangsketon zurück.

Oxim des Bizyklo-isopropylpenten-isopropylpentanon.

Die Darstellung des Oxims erfolgt nach einer Angabe von Ost[1]):

0,5 g Keton wurden in 5 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst und zu der heißen Lösung eine ebenfalls heiße Lösung von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 0,5 ccm Wasser und sofort, gleichfalls heiß, eine solche von 0,5 g Ätzkali in 0,5 ccm Wasser unter

[1]) Ost: Inaug. Diss. Gött. 1911.

Umschütteln hinzugegeben. Dabei fiel sofort Chlorkalium infolge seiner Unlöslichkeit in Alkohol als weißer Niederschlag aus; ohne diesen jedoch abzufiltrieren, wurde noch 5 Minuten auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und dann langsam erkalten gelassen. Über Nacht hatte sich ein farbloser Kristallbrei abgeschieden, der abfiltriert, mit wenig kaltem, verdünntem Alkohol nachgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Durch Waschen mit Wasser wurden die vollkommen trocknen Kristalle von beigemengtem Chlorkalium befreit und dann abermals auf Ton getrocknet. Auch nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol zeigte das Oxim keinen reinen Schmelzpunkt. Es begann regelmäßig bei 125° sich zu zersetzen und schmolz dann erst scharf bei 146° (unkorr.) = 149° (korr.). Die Analyse bewies aber doch die vollkommene Reinheit des Körpers.

0,1012 g Subst. gaben 0,2859 g CO_2 und 0,1017 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{27}NO$	Gef.
C 77,04%	77,05%
H 10,92%	11,24%

Semikarbazon des Bizyklo-isopropylpenten-isopropylpentanon.

Die Darstellung des Semikarbazons erfolgte analog der des Oxims:

0,5 g Keton wurden unter Erwärmen in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der heißen Lösung eine ebenfalls heiße Lösung von 0,5 g Semikarbazidchlorhydrat in 2 ccm Wasser und darauf, ebenfalls heiß, eine solche von 0,5 g Natriumazetat in 2 ccm

Wasser unter Umschütteln hinzugegeben. Nun wurde noch 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann erkalten gelassen. Aus der anfangs völlig klaren Lösung begannen sich alsbald farblose Kristalle abzuscheiden und über Nacht erstarrte das Ganze zu einem festen, farblosen Kristallbrei. Dieser wurde abfiltriert und auf Ton getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol schmolz das Semikarbazon bei 188° (unkorr.) = 192,5° (korr.) unter Zersetzung. Aus dem Filtrat wurden durch Zusatz der doppelten Menge Eiswasser noch weitere Mengen Semikarbazon abgeschieden. Es gaben bei der Analyse:

0,1512 g Subst. 0,3860 g CO_2 und 0,1355 g H_2O.

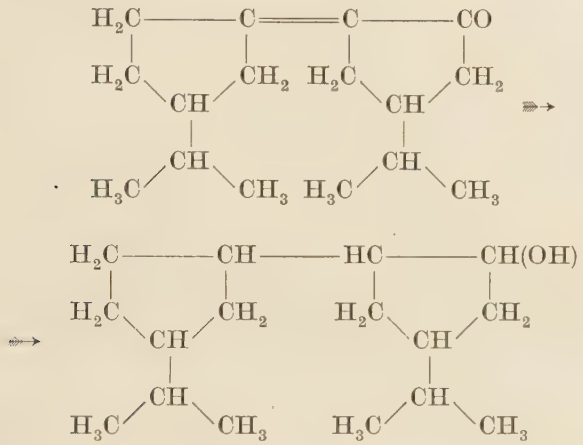
Ber. für $C_{17}H_{29}N_3O$	Gef.
C 70,04%	69,63%
H 10,03%	10,02%

Bromanlagerung an Bizyklo-isopropylpenten-isopropylpentanon.

0,5 g Keton wurden in 8 ccm Eisessig gelöst und dazu unter guter Kühlung tropfenweise unter Umschütteln eine Lösung von 0,6 g Brom (= 2 Atome) in 2 ccm Eisessig hinzugegeben und die Lösung dann mit Wasser versetzt. Nach einigem Stehen hatte sich das Bromid als zähflüssiges gelbes Öl am Boden des Gefäßes abgesetzt. Die wäßrige Lösung wurde abgegossen, der Rückstand zur Entfernung der Essigsäure einige Male mit Wasser nachgewaschen und dann mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Chlorkalzium wurde der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Der hinterbliebene Rückstand zersetzte sich indessen bei

dieser Temperatur bereits völlig unter Aufschäumen und vollkommener Verharzung.

Reduktion des Bizyklo-isopropylpenten-isopropylpentanon zum Bizyklo-isopropylpentyl-isopropylpentanol.



2 g Keton wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und bei Wasserbadtemperatur allmählich im Laufe einer Stunde 2 g metallisches Natrium portionsweise hinzugegeben. Durch weiteren Zusatz von Alkohol (im ganzen 16 ccm) wurde dafür Sorge getragen, daß sich kein Alkoholat abschied. Nach dem Erkalten der Lösung wurden ca. 100 ccm Wasser hinzugegeben und mit Wasserdampf der Äthylalkohol abgeblasen. Als das Destillat sich trübte, wurde die Destillation unterbrochen, nach dem Erkalten der Kolbenrückstand ausgeäthert und der Auszug mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Eikolben im Vakuum destilliert.

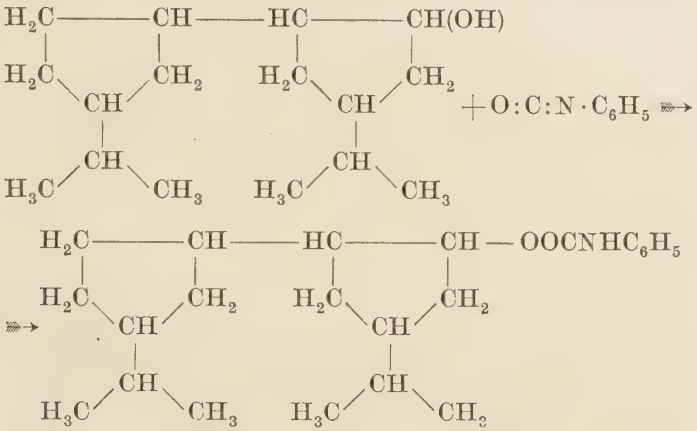
Unter 11 mm Druck ging die Hauptmenge als farbloses, zähes Öl zwischen 160° und 164° über. In Kältemischung gebracht, erstarrte es zu einer glasartigen Masse, die bei allmählichem Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder zähflüssig wurde, ohne kristallinisch zu erstarren. Nach einiger Zeit jedoch setzte, von einigen Kristallisationszentren ausgehend, eine langsame Kristallisation ein, so daß nach zwei Tagen der ganze Kolbeninhalt zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt war. Bei Versuchen, den Alkohol aus Äther-Ligroin, Methylalkohol oder anderen Lösungsmitteln umzukristallisieren, hinterblieb er stets infolge seiner geringen Kristallisationsgeschwindigkeit nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels als zähes Öl, das dann erst nach einiger Zeit kristallinisch erstarrte. Nochmals im Vakuum destilliert, schmolz er nach dem Erstarren bei 71°. Wie die Analyse zeigte, lag hier der gesättigte Alkohol vor, — es waren also vier Wasserstoffatome aufgenommen worden — und nicht, wie eigentlich erwartet worden war, der ungesättigte.

Ber. für den ungesättigten Alkohol $C_{16}H_{27}OH$:
C 81,28%
H 11,94%

Ber. für den gesättigten Alkohol $C_{16}H_{29}OH$:
C 80,59%
H 12,69%

Analysenwerte: 0,1712 g Subst. gaben 0,5067 g CO_2 und 0,1927 g H_2O:
C 80,27%
H 12,59%

Phenylurethan des Bizyklo-isopropylpentyl-isopropylpentanol.



1 g Alkohol wurde mit 0,8 g Phenyl-isocyanat versetzt und gut verschlossen über Nacht stehen gelassen. In dieser Zeit war das Ganze zu einem festen Kristallkuchen erstarrt. Dieser wurde aus dem Gefäß herausgelöst, auf Ton gut mit Ligroin ausgewaschen und in heißem, verdünntem Methylalkohol gelöst. Beim Animpfen mit einem Kriställchen schied sich das Phenylurethan beim Abkühlen in prachtvollen, farblosen Kristallen ab, die bei 106—107° schmolzen. Die Analyse gab folgende Werte:

0,1258 g Subst. gaben 0,3560 g CO_2 und 0,1113 g H_2O.

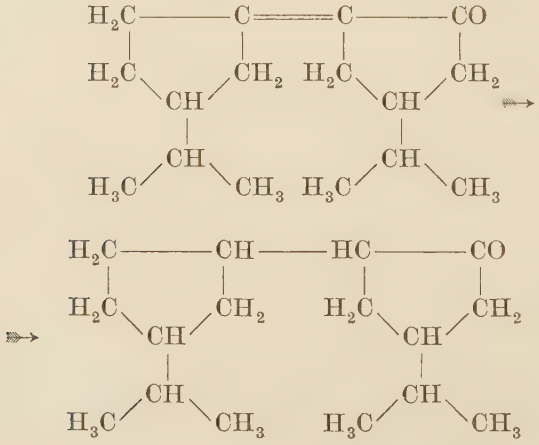
Ber. für $C_{23}H_{35}O_2N$	Gef.
C 77,25%	77,18%
H 9,87%	9,90%

Oxydation des Alkohols.

1 g Alkohol wurde in der eben ausreichenden Menge Eisessig gelöst und dazu eine Lösung von 0,3 g Chrom-

trioxyd in 4 ccm verdünnter Schwefelsäure, der noch 2 ccm Wasser zugesetzt wurden, unter Umschütteln tropfenweise hinzugegeben. Als bei Zimmertemperatur keine Umfärbung der Lösung mehr eintrat, wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad die Oxydation beschleunigt. Nach beendeter Reaktion wurde mit Soda neutralisiert, ausgeäthert und der Auszug mit Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde durch den Rückstand Wasserdampf geblasen. Es gingen nur Spuren von β-Isopropylpentanon über, ein Beweis, daß in dem Alkohol in der Tat die gesättigte Verbindung vorgelegen hatte. Daß überhaupt β-Isopropylpentanon auftrat, erklärt sich daraus, daß hinsichtlich der Entstehung des gesättigten Alkohols aus dem ungesättigten Keton eine verhältnismäßig geringe Menge Natrium zur Reduktion verwandt worden war, die offenbar nicht ausgereicht hatte, auch die letzten Spuren vollkommen zu reduzieren.

Bizyklo-isopropylpentyl-isopropylpentanon.



10 g ungesättigtes Keton wurden in 200 ccm Methylalkohol gelöst und in die vorher mit Wasserstoff und kolloidaler Palladiumlösung beschickte Ente gefüllt; die durch die wäßrige Palladiumlösung wieder ausgefällte Menge Keton wurde durch Zugabe von noch 30 ccm Methylalkohol wieder in Lösung gebracht. Nun wurde bis zur völligen Sättigung in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Da nach etwa 6 Stunden kein Wasserstoff mehr absorbiert wurde, ohne daß jedoch alles Keton gesättigt gewesen wäre, wurde nach dem Verfahren von Skita mit Palladiumchlorür die Reduktion zu Ende geführt. Dann wurde von dem in der Hauptmenge ausgeflockten Palladium abfiltriert und aus dem Filtrat mit Wasserdampf der Alkohol abgeblasen. Sobald sich das Destillat trübte, wurde die Destillation unterbrochen, der Kolbenrückstand, auf dessen Oberfläche sich reichlich Öl abgeschieden hatte, nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorkalzium getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers das hinterbliebene Öl im Eikolben im Vakuum destilliert. Das erhaltene Bizyklo-isopropylpentyl-isopropylpentanon ging völlig farblos und geruchlos bei 157—160° unter 11 mm Druck über. In Kältemischung gebracht, erstarrte das Öl zu farblosen Kristallen, die sich aber bei Zimmertemperatur wieder verflüssigten. Gegen Permanganatlösung erwies sich das Produkt als vollkommen gesättigt. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2064 g Subst. gaben 0,6163 g CO_2 und 0,2228 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{28}O$	Gef.
C 81,28%	81,43%
H 11,94%	12,08%

In ganz analoger Weise, wie bei der ungesättigten Verbindung, wurde von dem gesättigten Keton das Oxim- und Semikarbazon dargestellt. Während das letztere nur ganz langsam aus der Lösung herauskam, und beim Versuch, es aus verdünntem Methylalkohol umzukristallisieren, ölig ausfiel, und dann erst allmählich zu einer festen Masse erstarrte, auch einen äußerst unscharfen Schmelzpunkt besaß, bildete sich das Oxim glatt in der gewöhnlichen Weise. Aus verdünntem Methylalkohol kristallisierte das gesättigte Oxim in farblosen Kristallen, die sich analog wie bei dem ungesättigten Oxim bei 120° zersetzten und bei 134° (unkorr.) resp. 136,5° (korr.) schmolzen. Es gaben bei der Analyse 0,1150 g Subst. 0,3221 g CO_2 und 0,1222 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{29}NO$	Gef.
C 76,42%	76,39%
H 11,63%	11,89%

Reduktion des Bizyklo-isopropylpentyl-isopropylpentanon.

Reduziert man das gesättigte Keton in genau derselben Weise wie das ungesättigte mit Natrium in alkoholischer Lösung, so gelangt man zu ganz dem gleichen Alkohol $C_{16}H_{29}OH$. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1858 g Subst. gaben 0,5475 g CO_2 und 0,2109 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{29}OH$	Gef.
C 80,59%	80,36%
H 12,69%	12,70%

Wird dieser Alkohol ebenso mit Chromsäure oxydiert, wie der aus dem gesättigten Keton erhaltene, so zeigt sich diesmal, wie ja auch zu erwarten war, nicht die geringste Spur von β-Isopropylpentanon.

Versuch der Aufoxydation des Bizyklo-isopropylpentyl-isopropylpentanon.

Um womöglich in gleicher Weise, wie es Wallach und Ost[1]) beim Bizyklohexanon gelungen war, durch Aufoxydation des bizyklischen Ketons zu einer Ketosäure einen Konstitutionsbeweis erbringen zu können, wurden dieselben Versuchsbedingungen, wie sie Ost anwandte, auf dieses übertragen:

1 g gesättigtes Keton wurde in 1,3 g Eisessig gelöst und bei Wasserbadtemperatur vorsichtig unter Umschütteln tropfenweise mit einer Lösung von 1,7 g Chromtrioxyd in 0,8 ccm Wasser und 2,5 g Eisessig versetzt. Nachdem die Chromlösung hinzugegeben war, wurde noch $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und die erkaltete Lösung dann in ein kaltes Gemisch von 3,5 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 ccm Wasser gegossen. Darauf wurde mit Wasserdampf Essigsäure und unangegriffenes Keton abgeblasen; und zwar wurde so lange destilliert, bis auf Zusatz von Soda zum Destillat dieses nicht mehr aufbrauste. Nach dem Erkalten wurde der grüngefärbte Kolbenrückstand ausgeäthert und der Ätherauszug mit Chlorkalzium getrocknet. Dann wurde vom Chlorkalzium abgegossen und unter Kühlung mit Kältemischung in die ätherische Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet, um die Säure als Ammoniumsalz zu fällen und gleichzeitig von nicht sauren Bestandteilen auf diese Weise zu befreien. Das Salz fiel als grüne Schmiere aus, die nach dem Abgießen des Äthers wieder in Wasser gelöst wurde. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel die freie Säure ebenfalls als zähe, grüne Masse aus,

[1]) l. c.

die nochmals in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdestillieren desselben hinterblieb ein tiefgrünes, zähflüssiges Öl, das auch in Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war.

Um zu sehen, ob die Oxydation überhaupt eine Ketosäure geliefert hatte, wurde versucht, diese dann an Semikarbazid zu binden. Die bei der Oxydation erhaltene grüne Masse (0,7 g) wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und zu der heißen Lösung eine Auflösung von 0,7 g Semikarbazidchlorhydrat in 2,5 ccm heißem Wasser und ebenfalls heiß eine solche von 0,7 g Natriumazetat in 2,5 ccm Wasser hinzugesetzt. Dabei fiel eine geringe Menge Öl aus. Dann wurde noch etwa 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und schließlich erkalten gelassen. Es schied sich jedoch auch nach tagelangem Stehen keine Semikarbazonsäure ab, auch nicht auf Zusatz von etwas Alkohol.

Durch das Vorhandensein der beiden Isopropylgruppen ist das Molekül eben zu leicht der Oxydation in anderer Richtung hin zugängig, und es konnte leider somit kein Beweis über die Konstitution dieses hochinteressanten Körpers erbracht werden.

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. In dem Natriumsalz, das man aus dem Tanacetondikarbonsäureester bei der Darstellung von Tanacetophoron als Zwischenprodukt erhält, liegt das Natriumsalz des Tanacetophoronkarbonsäureesters vor, das nach Paal reduziert, mit Diazobenzolchloridlösung das Monophenylhydrazon eines Diketons liefert. Dieses bildet schwach gelb gefärbte Kriställchen vom Schmp. 226° resp. 232°.

2. Der gechlorte Ester der α-Thujaketosäure läßt sich leicht in Tanacetophoron überführen:

a) über ein schwach gelb gefärbtes, festes Natriumsalz, das durch Kochen mit Wasser in Tanacetophoron übergeht,

b) durch direktes Kochen des Esters mit wäßrigem Alkali.

3. Mit Magnesium-Jodmethyl liefert Tanacetophoron einen zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff C_9H_{14}, der unter 15 mm Druck bei 50—52° siedet, und mit Bromessigester und Zink eine zweifach ungesättigte Säure $C_{10}H_{14}O_2$ vom Schmp. 133°, die sich nach Paal leicht reduzieren läßt, zu einer Säure $C_{10}H_{18}O_2$ vom Schmp. 27°.

4. β-Isopropylzyklopentanon setzt sich mit Bromessigester und Zink um unter Bildung einer flüssigen

Oxysaure $C_{10}H_{18}O_3$, die, mit Essigsäureanhydrid behandelt, Wasser abspaltet und in die ungesättigte Säure $C_{10}H_{16}O_2$ übergeht. Diese schmilzt bei 107—108°.

5. Mit Natriumäthylat läßt sich β-Isopropylzyklopentanon leicht zu Bizyklo-isopropylpenten-isopropylpentanon $C_{16}H_{26}O$ kondensieren, einer prachtvoll kristallisierenden Verbindung vom Schmp. 77—78°. Das Keton gibt ein Semikarbazon vom Schmp. 188° resp. 192,5°, und ein Oxim vom Schmp. 146° resp. 149°. Durch Natrium in alkoholischer Lösung wird es zum gesättigten Alkohol $C_{16}H_{29}OH$ reduziert, der bei 70—71° schmilzt, und ein bei 106—107° schmelzendes Phenylurethan liefert. Nach Paal läßt sich das Keton leicht zu Bizyklo-isopropylpentyl-isopropylpentanon reduzieren. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und siedet bei 11 mm Druck zwischen 157° und 160°. Es gibt ein bei 134° resp. 136,5° schmelzendes Oxim. Bei Reduktion des gesättigten Ketons mit Natrium in alkoholischer Lösung erhält man denselben Alkohol $C_{16}H_{29}OH$ wie aus der ungesättigten Verbindung. Durch Oxydation mit Chromsäure wird das gesättigte Keton weitergehend gespalten; eine Ketosäure läßt sich nicht isolieren.

Inhaltsübersicht.

I. Tanacetophoron und β-Isopropylcyklopentanon. Seite

Theoretischer Teil . . . . . 5—16

Experimenteller Teil . . . . . 17—30

Esterifikation der α-Tanacetondikarbonsäure 17

Natriumsalz des Tanacetophoronkarbonsäureesters . . . 18

Darstellung des Phenylhydrazons aus dem Tanacetophoronkarbonsäureester 19

Tanacetophoron aus dem Natriumsalz des Tanacetophoronkarbonsäureesters 21

β-Isopropylpentanon aus dem Natriumsalz des Tanacetophoronkarbonsäureesters 22

Esterifikation der α-Thujaketosäure 23

Tanacetophoron aus der Natriumverbindung des Hydrochloresters der Thujaketosäure. 24

Nachweis der Essigsäure im Destillationsrückstand . . 25

Tanacetophoron aus dem gechlorten Ester der Thujaketosäure durch wäßriges Alkali 26

Versuch der Oxydation des gechlorten Esters 27

Beständigkeit des Dreiringes der α-Thujaketosäure . . 28

Regenerierung des Tanacetophorons aus dem Semikarbazon 29

β-Isopropylzyklopentanon aus Tanacetophoron 30

II. Derivate des Tanacetophoron und β-Isopropylcyklopentanon.

Theoretischer Teil . . . . . 31—36

Experimenteller Teil . . . . . 36—50

$\Delta^{2,5}$-Methyl-1-isopropyl-3-zyklopentadiën 36

Versuch der Bromanlagerung an den Kohlenwasserstoff 38

$\Delta^{2,5}$-Isopropyl-3-zyklopentadien-1-Essigsäure 38

Silbersalz der Säure 40

Versuch der Addition von Brom an die Säure 41

Versuch der Anlagerung von Salzsäure an die Säure . 41

Ester der Säure aus dem Silbersalz 41

Seite

Versuch der Darstellung des Säureamids aus dem Ester der Säure 42

Versuch der Darstellung des Säureamids aus dem Ammoniumsalz der Säure 42

Isopropyl-3-zyklopentyl-1-Essigsäure 43

Isopropyl-3-oxy-1-zyklopentyl-1-Essigsäure 44

$\Delta^{1(6)}$-Isopropyl-3-zyklopentenessigsäure durch Wasserabspaltung aus der Oxysäure 50

III. Bicyclo-isopropylpenten-isopropylpentanon.

Theoretischer Teil . . . . . 51—56

Experimenteller Teil . . . . . 57—68

Bizyklo-isopropylpenten-Isopropylpentanon durch Selbstkondensation von β-Isopropylpentanon 57

Oxim des Bizyklo-isopropylpenten-isopropylpentanon . . 58

Semikarbazon des Bizyklo-isopropylpenten-isopropylpentanon 59

Bromanlagerung an Bizyklo-isopropylpenten-isopropylpentanon 60

Reduktion des Bizyklo-isopropylpenten-isopropylpentanon zum Bizyklo-isopropylpentyl-isopropylpentanol 61

Phenylurethan des Bizyklo-isopropylpentyl-isopropylpentanol 63

Oxydation des Alkohols 63

Bizyklo-isopropylpentyl-isopropylpentanon 64

Reduktion des Bizyklo-isopropylpentyl-isopropylpentanon 66

Versuch der Aufoxydation des Bizyklo-isopropylpentyl-isopropylpentanon 67

Zusammenfassung 69

Inhaltsübersicht 71

Lebenslauf 73

Lebenslauf.

Ich, Johann Emil Worlitzer, bin am 13. März 1888 zu Leipzig als Sohn des Fabrikbesitzers Emil Worlitzer geboren. Von Ostern 1894 bis Ostern 1898 besuchte ich daselbst die 1. höhere Bürgerschule und darauf das Nicolai-Gymnasium, das ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf besuchte ich die Universität Freiburg i. Breisgau, an der ich bis einschließlich Sommersemester 1909 immatrikuliert war und dem Studium der Chemie oblag. Vom 1. Oktober 1909 bis 30. September 1910 genügte ich meiner Militärpflicht, um sodann im Wintersemester 1910/11 meine Studien in Göttingen wieder aufzunehmen, wo ich bis zum Abschluß derselben immatrikuliert war.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Freiburg: Gattermann, Himmstedt, Meigen, Meyer, Riesenfeld, Weißmann und Willgerodt.

In Göttingen: Born, Borsche, Koch, Nachtweh, Riecke, Tammann, Wallach und Zsigmondy.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu aufrichtigem Danke verpflichtet.